This is a reproduction of a library book that was digitized by Google as part of an ongoing effort to preserve the information in books and make it universally accessible.

Google™ books

https://books.google.com

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

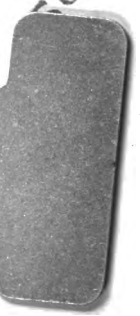
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

caff.B



Digitized by Google

Scaff.B

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LV.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

ZWEITE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

FÜNF UND ZWANZIGSTER BAND.

NEBST FÜNF KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1842.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhalt

des Bandes LV der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Ueber die Ausdehnung der Gase durch die Wärme; von G. Magnus. 1

II. Messung starker galvanischer Ströme nach absolutem Maafse; von W. Weber. 27

III. Bemerkungen über die Wirkungen eines Magnets in die Ferne; von Demselben. 33

IV. Methode, die relativen Maxima der Stromstärken zweier Volta'schen Ketten zu bestimmen; von J. C. Poggendorff. 43

V. Erscheinung beim Ueberspringen galvanischer Funken. . . 62

VI. Ueber die bromsauren Salze; von C. Rammelsberg. . 63

VII. Zersetzung des Wassers durch Brom. 88

VIII. Ueber die Bildung von Cyanverbindungen in den Producten des Mägdesprunger Hohofens; von C. Zinken und C. Bromeis. 98

IX. Notiz über basisch chromsaure Salze; von A. Bensch. . 97

X. Verhältnisse, in welchen die schwefelsaure Kali-Thonerde mit Wasser sich verbinden kann; von C. Hertwig. . . 99

Digitized by Google

Seite

XI. Untersuchungen einiger Mineralien, angestellt im Laboratorio des Prof. H. Rose. 107

1) Zerlegung des Leucits und Analcins; von Awdejew, S. 107. — 2) Z. eines Oligoklases von Arendal; von Rosales, S. 109. — 3) Z. eines Oligoklases und eines Feldspaths; von Bodemann und Litton, S. 110. — 4) Z. eines Glimmers vom Vesuv; von C. Bromeis, S. 112. — 5) Z. des Okenits, angeblich aus Island; von v. Würth, S. 113. — 6) Zusammensetzung des Strahlzeoliths; von Mofs, S. 114. — 7) Z. eines Buntkupfererzes; von Th. Bodemann, S. 115. — 8) Z. eines dunklen Rothgültigerzes aus Mexico; von C. Th. Böttger, S. 117. — 9) Z. eines Fahlerzes von Durango in Mexixo; von C. Bromeis, S. 117.

XII. Untersuchung eines krystallisirten Hüttenproducts, gefallen bei der Bleiarbeit in Freiberg; von C. Kersten. . 118

XIII. Einige neue Versuche über die Natur des elektrischen Funkens; von G. Osann. 121

XIV. Das Funkeln der Sterne, eine subjective Gesichtserscheinung; von Steifensand. 131

Zusatz vom Herausgeber. 139

XV. Ueber den Ausdehnungscoëfficienten der Gase; von Regnault. 141

XVI. Ueber ein allgemeines Princip der Physik; von G. Lamé. 143

XVII. Bericht über ein neues musikalisches Saiten-Instrument des Hrn. Isoard. 147

XVIII. Ueber die Hervorbringung hörbarer Töne; von R. Kane. 152

XIX. Nachtrag zur Theorie der zusammengesetzten Volta'schen Kette; vom Herausgeber. 158

XX. Verfahren von Elkington und von Ruolz Metalle auf galvanischem Wege zu vergolden oder mit anderen Metallen zu überziehen. 160

XXI. Ueber die Bestimmung der Coëfficienten der Wärmeleitung der Metalle; von E. Péclet. 167

Digitized by Google

Seite

XXII. Ursächliches der Thermo-Elektricität; von F. Baron v. Wrede. 175

Oeffentliche Anerkennung der Ohm'schen Theorie in England. 179

Zweites Stück.

I. Ueber das elektro-chemische Aequivalent des Wassers; von Wilh. Weber. 181

II. Vom vorübergehenden Magnetismus, welcher durch galvanische Action im Stahl erregt wird; von G. Th. Fechner. 189

III. Ueber die chemische Verbindung und Zersetzung mittelst Contactsubstanzen; von E. Mitscherlich. 209

IV. Beitrag zur Chemie des Urans; von W. Delffs. . . . 229

V. Ueber Brommetalle und ihre Verbindungen mit Ammoniak; von C. Rammelsberg. 237

VI. Untersuchungen über einige anomale und normale galvanische Erscheinungen; von F. C. Henrici. 253

VII. Ueber die Bereitung einer das Platin in der Grove'schen Kette ersetzenden Kohle; von R. Bunsen. 265

VIII. Verbesserte Einrichtung des Voltameters zur getrennten Auffangung beider Bestandtheile des Wassers; von J. C. Poggendorff. 277

IX. Ueber das Oersted'sche Elektrometer; von Dellmann. 301

X. Selbstregistrirender Regenmesser; von F. Mohr. . . . 310

XI. Vorrichtung zur Erläuterung der Wurfbewegung; von C. Peschel. 316

XII. Ueber das Atomgewicht des Urans und die Zusammensetzung seiner Oxyde und Salze; von C. Rammelsberg. 318

XIII. Ueber die Dimorphie des Palladiums; von G. Rose. . 329

XIV. Bemerkungen über den Alaun der Thonerde und des Eisenoxyds; von W. Heintz. 331

XV. Berichtigung einer „physikalisch-historischen Berichtigung." 337

Digitized by Google

Drittes Stück.

Seite

I. Ueber die latente Wärme der Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten bei deren Siedetemperatur; von W. Brix. . . 341

II. Untersuchung über die Ausdehnung der Gase; von V. Regnault. 391

III. Ueber die Einwirkung des Wassers auf die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden; von H. Rose. 415

IV. Untersuchungen über die Passivität der Metalle und über die Theorie der Volta'schen Säule; von Martens. . . . 437

Zusatz vom Herausgeber. 450

V. Untersuchungen über einige anomale und normale galvanische Erscheinungen; von F. C. Henrici. (Fortsetzung.) 455

VI. Einige Bemerkungen über die chemische Wirkung des Lichts; von Ascherson. 467

VII. Krystallgehalt und optisches Verhalten des Eises bei langsamer Schmelzung; von E. Schmid. 472

VIII. Ueber die Elektricität bei der Verfertigung des sogenannten Maschinenpapiers; von Hankel. 477

IX. Einzelne Beobachtung über den Zusammenhang der Form mit den Bestandtheilen einer Verbindung; von Demselben. 479

X. Die Lithofellinsäure (Bezoarsäure) als Hauptbestandtheil der orientalischen Bezoare; von Demselben. 481

XI. Analysen von Roheisen, bei heifser und bei kalter Luft erblasen; von Bodemann. 485

XII. Beobachtungen über den Wasserkies und dessen Vorkommen in Mähren und Schlesien; von E. F. Glocker. . . 489

XIII. Ueber ein neues Vorkommen des Nickelglanzes oder Nikkelarsenikkieses von Schladming in Steyermark; von M. Hörnes. 503

XIV. Ein am Breguet'schen Thermometer beobachtetes Ausdehnungs-Phänomen; von Breguet jun. 509

XV. Ueber ein Phänomen der Verzweigung elektrischer Ströme; von J. C. Poggendorff. 511

Digitized by Google

Seite

XVI. Ueber die Erscheinungen bei einer freien und der Wirkung der Schwerkraft entzogenen Masse Flüssigkeit; von J. Plateau. 517

XVII. Untersuchung über die Metallsäuren; von E. Frémy. . 519

XVIII. Ueber die Form und optischen Constanten des Anhydrits; von W. H. Miller. 525

XIX. Vorkommen von Platin und Diamanten in Borneo. . . 526

XX. Ueber die Gestalt der Erde; von F. W. Bessel. . . 529

XXI. Notizen. 1) Brewster's Verbesserung des Polarisations-Mikroskops, S. 531. — 2) Blaue Sonne, S. 531. — 3) Drehungsrichtung der Wasserhosen, S. 531. — 4) Saurer Regen am Vesuv, S. 532. — 5) Galvanoplastische Nachbildung eines getheilten Meßinstruments, S. 532.

Viertes Stück.

I. Ueber die Einwirkung des Wassers auf die alkalischen Schwefelmetalle und die Haloïdsalze; von Heinrich Rose. . . 533

II. Untersuchung über die Ausdehnung der Gase; von V. Regnault. (Schluß.) 557

III. Ueber die Ausdehnung des Glases; von Demselben. . 584

IV. Ueber die chemischen Strahlen des Lichts und deren elektrischen Wirkungen; von E. Becquerel. 588

V. Untersuchung über die Passivität der Metalle und über die Theorie der Volta'schen Säule; von Martens. (Schluß.) 612

VI. Ueber die Lage der Axen optischer Elasticität in Krystallen des hemi-prismatischen Systems; von W. H. Miller. . 624

VII. Lösung eines geometrischen Problems über die Form des schwarzen Kreuzes in zweiaxigen Krystallen. 632

VIII. Ueber ein vanadinhaltendes Eisensteinlager am nordwestlichen Harzrande; von Th. Bodemann. 633

IX. Untersuchung eines neuen Minerals aus den Hvena-Kobaltgruben in Nerike; von J. Setterberg. 635

X. Ungewöhnliche Eismassen auf dem atlantischen Ocean im Frühjahr 1841. 639

Digitized by Google

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. — Magnus, Fig. 1, S. 9; Fig. 2, S. 13.

Taf. II. — Weber, Fig. 1, 2, 3, 4, S. 27; Fig. 5, S. 29. — Poggendorff, Fig. 8 und 9. S. 51. — Walker; Fig. 10, S. 62. — Kersten, Fig. 11, S. 119. — Kane, Fig. 12, 13, 14, S. 153; Fig. 15, 16, 17, S. 154; Fig. 18, S. 155; Fig. 19, S. 157. — Miller, Fig. 20, 21, S. 626; Fig. 22, 23, S. 627; Fig. 24, 25, 26, S. 628; Fig. 27, S. 629; Fig. 28, 29, S. 630; Fig. 30, 31, 32, S. 631. — Miller, Fig. 33. S. 526.

Taf. III. — Peclet, Fig. 1, 2, 3, S. 172. — Bunsen, Fig. 4. 5, S. 269; Fig. 6, 7, S. 271; Fig. 8, S. 275. — Poggendorff, Fig. 9, S. 279; Fig. 10, 11, S. 280. — Peschel, Fig. 12, S. 316.

Taf. IV. — Brix, Fig. 1, 2, 3, S. 360. — Mohr, Fig. 4, S. 311; Fig. 5. S. 315. — Regnault, Fig. 6, S. 392; Fig. 7 und 8, S. 394; Fig. 9 und 10, S. 401; Fig. 11, S. 403; Fig. 12, 13, 14, S. 407.

Taf. V. — Regnault, Fig. 1 und 2, S. 558; Fig. 3 und 4, S. 562. — Becquerel, Fig. 5 und 6, S. 591; Fig. 7. S. 606. — Anonymus, Fig. 8, S. 632.

Berichtigung.

zum Aufsatz des Prof. G. Rose.

Bd. LIV Z. 8. von unten l. dimorph st. isomorph.

Digitized by Google

1842. ANNALEN No. 1.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LV.

I. *Ueber die Ausdehnung der Gase durch die Wärme; von Gustav Magnus* [1]).

Seitdem man überhaupt weifs, dafs die Luft durch die Wärme sich ausdehnt, oder vielmehr seit 200 Jahren, wo Drebbel zuerst diese Ausdehnung benutzte um Unterschiede in der Wärme zu bestimmen, ist man zu allen Zeiten bemüht gewesen dieselbe zu messen. Nachdem während des ganzen vorigen Jahrhunderts die widersprechendsten Resultate von den bedeutendsten Physikern erhalten worden waren, hat Hr. Gay-Lussac [2]) zu Anfang dieses Jahrhunderts in einer sehr umfassenden Arbeit die Ausdehnung der trocknen Luft zwischen 0° und 100° zu 0,375 ihres Volumens bei 0° gefunden, und zugleich gezeigt, dafs alle Gase und Dämpfe sich um denselben Werth innerhalb dieser Temperatur ausdehnen. Fast zu derselben Zeit hatte auch Hr. Dalton [3]) in Manchester denselben Gegenstand untersucht und gefunden, dafs 1000 Theile Luft von 55° F. sich um 321 Theile ausdehnen, wenn sie bis 212° F. erwärmt werden, hierzu rechnete er noch 4 Theile für die Ausdehnung des Glases, und erhielt dadurch eine Vermehrung des Volumens um 0,325. Berechnet man hieraus die Ausdehnung der Luft von 32° F. bis 212° F., so findet man dieselbe = 0,372 vom Volumen der Luft bei 55° F. Diese Zahl stimmte so gut mit der von Hrn. Gay-Lus-

1) Gelesen in der Academie der Wissensch. am 25. Nov. 1840.

2) *Annales de Chimie XLIII.* 137.

3) *Memoirs of the Literary and Philosoph. Society of Manchester. Vol. V. Part. II.* 598.

Digitized by Google

sac gefundenen überein, dafs man wahrscheinlich deshalb vergessen hat, dafs für diese letztere das Volumen der Luft bei 0° C. als Einheit angenommen ist. Denn nimmt man für die von Hrn. Dalton gefundene Ausdehnung dieselbe Einheit, so ergiebt sich diese = 0,3912. Auf diesen Irrthum hat schon Gilbert [1]) bald nach der Bekanntmachung der Dalton'schen Untersuchung aufmerksam gemacht, doch scheint ihn Hr. Dalton selbst übersehen zu haben, wie aus seinem *New System of chemical Philosophy* hervorgeht [2]). Vielleicht hat schon diese irrthümliche Uebereinstimmung zwischen dem Resultate des Hrn. Dalton und dem des Hrn. Gay-Lussac dazu beigetragen, diese, durch den wissenschaftlichen Ruf des Hrn. Gay-Lussac schon hinlänglich verbürgte Zahl, als vollkommen sicher zu betrachten; noch mehr aber hat ohne Zweifel die Bestätigung dazu gedient, welche Hr. Gay-Lussac durch eine, von der ersten ganz verschiedene, zweite Untersuchung lieferte. Diese ist zwar niemals vom Verfasser selbst bekannt gemacht worden, doch hat sie Hr. Biot in seinem *Traité de Phys. I.* 181. mitgetheilt. Seitdem aber auch die HH. Dulong und Petit, Physiker, die in Betreff ihrer Zuverlässigkeit und Genauigkeit das gröfste Vertrauen geniefsen, diesen Coëfficienten durch eine neue Methode bestätigt [3]), und in ihrer classischen Arbeit über die Wärme als Maafs für die Vergleichung der Ausdehnung aller anderen Körper

1) Gilbert's Annalen XIV. 266.

2) Rudberg in diesen Annalen XLIV. 123.

3) In ihrer Untersuchung über die Ausdehnung der Gase bei höherer Temperatur, *Annales de Ch. et de Phys. II.* 249. sagen die HH. Dulong und Petit ausdrücklich: „*Nous ne nous proposions nullement de vérifier par là une détermination sur laquelle on ne peut élever aucun doute; mais la coïncidence de notre résultat avec celui de Mr. Gay-Lussac a été pour nous la meilleure preuve de la rigoureuse exactitude du procédé dont nous nous sommes servis.*"

Digitized by Google

zu Grunde gelegt haben, wurde derselbe als eine der sichersten Zahlen in der Physik betrachtet.

Wiewohl fast während vier Decennien Niemand die Richtigkeit dieses Werthes bezweifelt hatte, trat vor einigen Jahren Hr. Rudberg in Upsala mit einer neuen Arbeit über die Ausdehnung der Luft hervor, durch welche er jedoch die Gay-Lussac'sche Zahl nicht bestätigte, sondern statt derselben 0,3646 als Mittel aus seinen Beobachtungen erhalten hatte.

Hr. Rudberg hat zwei verschiedene Methoden für seine Untersuchung benutzt, die er in diesen Annalen Bd. XLI. p. 271 und XLIV. p. 119 bekannt gemacht hat [1]). Sie sind beide ganz abweichend von den früheren Methoden, haben aber beide dasselbe Resultat geliefert. So genau indefs auch die Arbeit des Hrn. Rudberg ist, so sehr auch die Sicherheit ihres Resultates durch die Anwendung zweier abweichenden Methoden erhöht wird, so sprach doch das Ansehn der früheren Experimentatoren gegen die von ihm gefundene Zahl; und da derselbe sich nur mit der Ausdehnung der atmosphärischen Luft beschäftigt, und seine Arbeit weder auf andere Gase ausgedehnt, noch sich auf eine Kritik der Gay-Lussac'schen Arbeit eingelassen hat, so ist man allgemein zweifelhaft, ob der von ihm gefundene Coëfficient ohne Bedenken angenommen werden dürfe oder nicht.

Der Tod hat leider Hrn. Rudberg bald nach der Vollendung der erwähnten Untersuchung, zum grofsen Verlust für die Wissenschaft hinweggenommen, so dafs durch ihn seine Arbeit für andere Gasarten nicht ausgedehnt werden konnte. Da jetzt fast 5 Jahre seit der Bekanntmachung derselben verflossen sind, ohne dafs Jemand etwas zur Entscheidung des Gegenstandes veröffentlicht hat, so entschlofs ich mich, denselben von Neuem zu untersuchen, wohl wissend, dafs von einer solchen Arbeit, so zeitraubend und mühevoll sie auch ist, kein

1) S. auch *Vetenscaps Academiens Handlingar för* 1837; *p.* 140, 194.

Digitized by Google

Ruhm zu ernten sey, da es sich bei derselben nur darum handelt, entweder den einen oder den andern der schon bekannten Zahlenwerthe zu bestätigen. Es schien mir aber zu wichtig, zu wissen, ob eines der allgemeinsten Gesetze der Physik richtig sey oder nicht, ob nämlich alle Gasarten sich um denselben Coëfficienten ausdehnen oder nicht. Ferner ist dieser Coëfficient selbst, so unbedeutend der Unterschied zwischen 0,375 und 0,365 auch erscheinen mag, abgesehen von seinem Einfluſs bei der astronomischen Refraction und bei den Messungen von Höhen mittelst des Barometers, von so groſsem Einfluſs für seine mannigfaltigen übrigen Anwendungen, daſs es mir vor allem Andern nöthig schien, denselben wieder fest zu stellen. Denn es ist bekannt, daſs die Ausdehnung der Luft, seit der Untersuchung der HH. Dulong und Petit fast ganz allgemein als Maaſs für die Temperatur benutzt wird, und von welchem Einfluſs hierfür der erwähnte Unterschied ist, leuchtet von selbst ein. Aber aufserdem sollen, wie Hr. Gay-Lussac gefunden, die Dämpfe sich ebenfalls um 0,375 ausdehnen. Es ist daher bei der vielfältigen technischen Anwendung der Wasserdämpfe nicht nur von practischem Interesse, zu wissen, ob diese Zahl die richtige ist oder nicht, sondern dieselbe muſs auch bei einer groſsen Menge von rein wissenschaftlichen Untersuchungen zu Grunde gelegt werden. Unter denen ich nur die für die Chemie ganz unentbehrlich gewordene Methode zur Bestimmung der Contraction, welche bei chemischen Verbindungen stattfindet, und zur Bestimmung des specifischen Gewichts der Körper im dampfförmigen Zustande, erwähnen will.

Da die Methoden des Hrn. Rudberg, die derselbe ganz ausführlich mitgetheilt hat, durchaus keinen Irrthum vermuthen lassen, andererseits es aber kaum denkbar erscheint, daſs die HH. Dulong und Petit genau dasselbe Resultat gefunden haben sollten als Hr. Gay-Lussac, und dennoch der von diesem gefundene Zahlen-

Digitized by Google

werth falsch seyn sollte, so glaubte ich, dafs es möglich wäre, dafs beide Coëfficienten richtig seyen. Wenn nämlich die Luft bei der Temperatur von 100° nicht mehr genau dem Mariotte'schen Gesetze folgen sollte, so mufste Hr. Rudberg, der nur die Veränderung der Elasticität bestimmt hat, einen anderen Werth erhalten haben, als Hr. Gay-Lussac, der die Veränderung des Volumens bei constanter Elasticität beobachtete. Es schien mir aus diesem Grunde vorzugsweise wünschenswerth, nach der Methode des Hrn. Gay-Lussac, die Ausdehnung der Luft von Neuem zu untersuchen. Aufserdem aber hoffte ich hierdurch am leichtesten die Ursache der Verschiedenheit beider Resultate auffinden zu können. Ich wandte die zweite Methode des Hrn. Gay-Lussac an und zwar im Wesentlichen ganz so wie sie von Hrn. Biot in seinem *Traité de Physiq.* beschrieben ist.

Da indefs dort nicht erwähnt ist, wie grofs die Kugeln, und wie weit die Röhren gewesen sind, die Hr. Gay-Lussac benutzte, so untersuchte ich zuerst, bei welchem Durchmesser der Röhren ein Quecksilber-Tropfen dieselben noch stempelartig verschliefst und weder durch Schütteln noch Klopfen Luft durchläfst. Ich wandte jedoch Röhren an, die einen viel geringeren Durchmesser hatten. Die gröfste Weite, die ich benutzte, betrug 2,5 Millimeter, bei vielen Versuchen aber nur 1,0 Mm. Die Gröfse der Kugel war so, dafs die Ausdehnung der Luft eine Länge von etwa 0,2 Meter in der Röhre einnahm. Kugel und Röhre wurden mit trocknem Quecksilber gefüllt und dies in ihnen ausgekocht, dann wurde eine Röhre mit geschmolzenem Chlorcalcium an das offene Ende luftdicht befestigt, und ganz so wie es Hr. Gay-Lussac vorschreibt, mittelst eines eisernen Drathes oder eines Glasfadens, der durch die Röhre mit Chlorcalcium hindurch ging, das Quecksilber aus der engen Röhre und der Kugel so weit abgelassen, dafs

Digitized by Google

nur ein Tropfen in derselben zum Absperren der Luft zurückblieb.

Um die Röhren in verschiedene Temperaturen zu bringen, wurden sie mit ihren Kugeln in einen oblongischen Kasten aus Eisenblech eingelegt, und in demselben entweder mit feingestofsenem schmelzenden Eise umgeben, oder den Dämpfen des kochenden Wassers ausgesetzt. Hr. Gay-Lussac scheint die Kugeln in das kochende Wasser selbst gebracht zu haben, und hiervon könnte es vielleicht herrühren, dafs sein Resultat höher als das des Hrn. Rudberg ist. Uebrigens wurden bei meinen Versuchen, wie bei denen des Hrn. Gay-Lussac die Röhren stets so weit in den Kasten eingeschoben, dafs der Quecksilber-Tropfen sich dicht an der Oeffnung befand. Um die Röhren sicher in horizontaler Lage zu erhalten, war dicht vor dem erwähnten Kasten ein Stück Holz etwa 4 Zoll lang und eben so breit vollkommen horizontal ganz unwandelbar befestigt. In diesem befand sich eine enge Rinne, in welche die Röhre genau pafste und in der sie zwar vor- und rückwärts geschoben werden konnte, ohne dafs sie aber dabei aus ihrer horizontalen Lage kam. Uebrigens habe ich mich überzeugt, dafs selbst eine Neigung der Röhre von mehreren Graden keine wahrnehmbare Veränderung in der Stellung des Quecksilber-Tropfens hervorbringt. Hr. Gay-Lussac hatte die Röhren, die er zu seinen Versuchen anwandte calibrirt und in gleiche Volumen-Theile getheilt. Er konnte daher auf dieser Theilung das Verhältnifs der Volumina der Luft bei 0° und bei der Temperatur des kochenden Wassers unmittelbar ablesen. Ich habe statt dessen die Stelle, welche der Quecksilbertropfen bei diesen Temperaturen einnahm, oder die Volumina der Luft bei diesen Temperaturen, mittelst eines Diamants auf der Röhre bezeichnet. Nach Beendigung des Versuches wurden die Röhren leer gewogen, sodann mit trocknem Quecksilber bis zu der Stelle gefüllt, wel-

Digitized by Google

che das Volumen der Luft bei 0° bezeichnete und wiederum gewogen; und endlich bis zu der Stelle mit Quecksilber gefüllt, welche die Luft bei der Temperatur des kochenden Wassers eingenommen hatte, und gleichfalls gewogen. Damit das Quecksilber bei beiden Füllungen von derselben Temperatur war, wurden die Röhren bei jeder Füllung in ein grofses Gefäfs mit Wasser gelegt und dies unverändert auf derselben Temperatur erhalten; die Gewichte des Quecksilbers lieferten das Verhältnifs der Volumina der Luft bei 0° und bei der Temperatur des kochenden Wassers. Wiederholte Füllungen desselben Rohres gaben stets dasselbe Resultat.

Um zu prüfen bis zu welchem Grade diese Methode zuverlässig sey, legte ich stets zwei Röhren neben einander in den Kasten ein, allein die Resultate, welche mit beiden erhalten wurden, stimmten fast niemals mit einander überein.

Ich brauche wohl nicht zu sagen, dafs ich Alles, was in meinen Kräften war, versucht habe, um eine gröfsere Uebereinstimmung hervorzubringen. Denn ich konnte mir nicht denken, und kann es auch jetzt noch nicht, dafs Hr. Gay-Lussac eine Methode angewandt haben sollte, die keine sicheren Resultate liefert, und dafs Hr. Biot eine solche Methode der älteren des Hrn. Gay-Lussac vorzieht, mit welcher dieser Physiker doch Resultate erhalten hat, die auf überraschende Weise mit einander übereinstimmen. Ich habe zunächst den Kasten, in dem die Röhren den Dämpfen des Wassers ausgesetzt wurden und den ich später ausführlicher beschreiben werde, mannigfaltig abgeändert, um jede zufällige und locale Abkühlung desselben zu vermeiden, ich habe geprüft, welche Veränderungen in der Temperatur des Dampfes durch die Art des Feuerns eintreten, oder durch das Auflegen frischer Kohlen, oder das Schliefsen der Oeffnungen im Deckel des Kastens; ich habe das Caliber der Röhren mehrfach abgeändert, habe sie, um sicher

Digitized by Google

zu seyn, dafs alle Feuchtigkeit beim Auskochen mit Quecksilber entfernt worden, einige Male nicht selbst ausgekocht, sondern von einem sehr geschickten Glasbläser auskochen lassen. Sie auch mitunter auf die Weise getrocknet, dafs, während sie sich in den Dämpfen von kochendem Wasser befanden, die Luft etwa 60 Mal aus ihnen ausgepumpt und durch eine 3 Fufs lange Chlorcalcium-Röhre wieder eingelassen wurde — aber alle diese Bemühungen waren vergebens, die Resultate von zwei gleichzeitigen Beobachtungen stimmten fast niemals mit einander überein.

Ich glaube, dafs der Grund hiervon darin zu suchen ist, dafs das Quecksilber in einer solchen Röhre niemals vollkommen dicht schliefst, und namentlich nicht in die feinen, fast unsichtbaren Vertiefungen eindringt, die oft auf der inneren Wand einer Glasröhre vorhanden sind. Denn wenn die Kugeln erst in schmelzendes Eis gebracht, dann den Dämpfen des kochenden Wassers ausgesetzt, und nachher wieder mit schmelzendem Eise umgeben wurden, so zeigte die Luft fast niemals wieder dasselbe Volumen, das sie bei dem ersten Umgeben mit schmelzendem Eise einnahm. Oft war dasselbe kleiner, oft auch gröfser, offenbar je nachdem die Luft bei der Abkühlung oder bei der Erwärmung der Kugel neben dem Quecksilbertropfen entwichen war. Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Versuche, die ich nach dieser Methode erhalten habe, berechnet für einen Druck von 28 Zoll Pariser bei 0°. Die beiden mit einander verbundenen Zahlen sind die Resultate von zwei gleichzeitig angestellten Versuchen. Wenn man überhaupt aus so unsicheren Zahlen ein Mittel nehmen darf, so wäre dies $=0{,}36930$, und also immer schon geringer als 0,375.

Digitized by Google

Resultate der Versuche nach der Methode des Herrn Gay-Lussac.

1. 0,37386	9. 0,36972	17. 0,36569	25. 0,38769
2. 0,38269	10. 0,37140	18. 0,36229	26. 0,36034
3. 0,36912	11. 0,37062	19. 0,36673	27. 0,37885
4. 0,37654	12. 0,36903	20. 0,35500	28. 0,36712
5. 0,36607	13. 0,36888	21. 0,36774	29. 0,37302
6. 0,36731	14. 0,36926	22. —	30. 0,37211
7. 0,36431	15. 0,36663	23. 0,37254	31. 0,36815
8. 0,35985	16. 0,36709	24. 0,36351	32. 0,37514

Mittel 0,36930.

Als ich nach einem leider zu grofsen Zeitverlust diese Methode aufgab, schien mir keine geeigneter die Ausdehnung von verschiedenen Gasarten zu untersuchen, als die, welche Hr. Rudberg zuletzt angewendet hat. Ich liefs deshalb einen Apparat fertigen, ganz ähnlich wie der, welchen Hr. Rudberg beschreibt. Derselbe ist auf Taf. I. Fig. 1. abgebildet. AB ist ein cylindrisches Gefäfs, ganz ähnlich wie das Gefäfs eines Fortin'schen Barometers, nur gröfser. Der obere Theil desselben AC ist aus Glas. Es enthält einen ledernen Beutel VW [1]), dessen Volumen durch die Schraube S verändert, und wodurch das in ihm enthaltene Quecksilber herauf und herunter bewegt werden kann. Durch den luftdichtschliefsenden Deckel dieses Gefäfses geht bei D eine etwa 20 Zoll lange und an beiden Enden offene Barometerröhre, neben der sich eine messingene Scale befindet. Eine zweite Röhre FG, welche zu dem Behälter KL gehört, in dem die trockne Luft enthalten ist, geht bei F luftdicht durch den Deckel; beide Röhren reichen bis in das Quecksilber hinab. Neben FG

1) Das Leder liefs stets Quecksilber durch, wenn der Druck der Quecksilbersäule etwas bedeutend wurde. Ich wandte deshalb statt des Leders eine dünne Caoutchoukplatte an, die aufsen mit Leder umgeben war.

Digitized by Google

befindet sich gleichfalls ein kurzes Stück einer messingenen Scale nach demselben Maafse getheilt, als die neben DE befindliche. Schraubt man alsdann das Quecksilber in die Höhe, so wird die Luft in dem Gefäfse zusammengedrückt, und das Quecksilber steigt in beiden Röhren. Es wird zu einer bestimmten Stelle der kleinen Scale hinauf geschraubt, und zwar bis zu derselben, sowohl wenn das Gefäfs KL mit Eis umgeben, als auch wenn es der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt ist, und man beobachtet alsdann, um wieviel das Quecksilber in der Röhre DE höher steht, als bei G. Zu dem Ende ist es nothwendig, dafs der Apparat vollkommen horizontal stehe, damit die entsprechenden Punkte beider Scalen vollkommen in einer Horizontal-Ebene liegen. Da das Quecksilber in der Röhre DE bei der grofsen Nähe des schmelzenden Eises und des kochenden Wassers seine Temperatur leicht ändert, so ist diese Röhre mit ihrer Scale in einer weiteren Glasröhre eingeschlossen, die mit Wasser gefüllt werden kann. Ich fand diese Vorsicht indefs überflüssig, da, wenn die weitere Röhre oben leicht bedeckt wird, die Luft in ihr überall dieselbe Temperatur zeigt; man kann daher diese Temperatur der Luft für die des Quecksilbers in der Barometerröhre nehmen und das Wasser, welches das Ablesen der Scale erschwert, entbehren.

Um das Gefäfs GKL bei F zu befestigen, wurde dasselbe in eine metallene Hülse eingekittet, die mittelst eines eingeschliffenen Conus und einer Ueberwurfschraube in den Deckel AD luftdicht eingesetzt wurde. Man konnte dadurch leicht das Gefäfs entfernen und durch ein anderes ersetzen. Die Röhre GM, in der das Quecksilber hinaufgedrückt wurde, hatte 1 bis 2 Mm. im Durchmesser; war sie enger, so war die Capillar-Depression zu bedeutend und leistete einen so grofsen Widerstand, dafs das Quecksilber nicht gleichförmig, sondern stofsweise in ihr stieg. Die Röhre GL war ein ganz enges Ther-

Digitized by Google

mometerrohr, und KL war ungefähr 9 Zoll lang, $\frac{3}{4}$ Zoll im Durchmesser, und hatte einen Inhalt von etwa 80 Cub. Centim. Der Inhalt des Stückes GL betrug ungefähr 0,05 Cub. Centim. oder etwa $\frac{1}{1600}$ von dem Inhalt von KL.

Wenn KL der Temperatur des schmelzenden Eises und des kochenden Wassers ausgesetzt werden sollte, so wurde dieser Theil des Apparates in einen oblongischen Kasten aus Eisenblech eingebracht, der gleichfalls in Fig. I. abgebildet ist. Er hat bei N eine Oeffnung, durch die KL eingeführt wird. Um eine theilweise Abkühlung im Innern zu verhindern, enthält er einen Einsatz OPQ, der bis auf die Oberfläche des Wassers QP hinabgeht, und oben bis an den Deckel des Kastens reicht. In diesen Einsatz wird ein innerer Deckel RT eingelegt, der gleichsam ein Dach bildet, dessen obere Kante oder First geneigt ist, damit das Wasser, das durch die Condensation der Dämpfe an demselben gebildet wird, nur an den Rändern herabfliefsen, nicht aber in der Mitte herabtropfen und möglicherweise das Gefäfs KL theilweise abkühlen kann. Der Kasten ist mit einem übergreifenden Deckel versehen, in dem an mehreren Stellen Oeffnungen angebracht sind, um Thermometer einführen zu können. Ebenso enthält er bei U zwei Oeffnungen, in deren eine ein Ausflufs-Thermometer eingelegt wurde und durch die bei den Versuchen nach der Gay-Lussac'schen Methode die Röhren gingen.

Um während des Kochens ein Spritzen gegen das Gefäfs KL zu vermeiden, wodurch eine zu starke Erwärmung desselben hätte eintreten können, wurde noch über der Oberfläche des Wassers ein Strammien-Gewebe P, das auf einen Rahmen von Drath ausgespannt war, in den Einsatz OPQ befestigt. Bei dem Umgeben des Gefäfses KL mit gestofsenem Eis wurde auf dieses Gewebe ein Blech gelegt und darauf das Eis geschüttet, so dafs es den ganzen Einsatz OPQ erfüllte.

Digitized by Google

Damit bei dem Kochen des Wassers die strahlende Wärme den Apparat *ABD* nicht treffe, wurde ein Schirm *XY* aus zwei Blechplatten, die eine Luftschicht einschlossen zwischen den Kasten und diesen Apparat gestellt.

Das Füllen der Röhren *FGK* mit trockner atmosphärischer Luft geschah gewöhnlich auf die Weise, dafs das offene Ende *I* derselben durch eine etwa 3 Fufs lange mit Chlorcalcium gefüllte Röhre mit einer Luftpumpe in Verbindung gebracht, und während die Röhre in dem eben beschriebenen Kasten der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt war, die Luft 50 bis 60 Mal ausgepumpt und durch die Chlorcalcium-Röhre wieder eingelassen wurde. War auf diese Weise die Austrocknung beendigt, so wurde *KL* in dem Kasten *NU* durch Umgeben mit kaltem Wasser abgekühlt und bei *I* zugeschmolzen; hierauf in die Hülse *F* eingekittet und in einer Quecksilber-Wanne die Spitze bei *I* abgebrochen und mittelst einer eigenen kleinen Vorrichtung, welche die Spitze mit Quecksilber gesperrt erhielt, in das Gefäfs *ABD* hinüber gehoben, und in die conische Vertiefung bei *F* eingeschraubt.

Sollte *GK* mit einer andern Luftart gefüllt werden, so war bei *K* noch ein feines Rohr angeschmolzen; während alsdann *GK* in dem Kasten *NU* sich in der Temperatur des kochenden Wassers befand, wurde die vorher getrocknete Gasart durch dasselbe hindurch geleitet und wenn dies so lange stattgefunden hatte, dafs alle atmosphärische Luft verdrängt war, wurde das Rohr bei *K* und bei *I* zugeschmolzen und wie vorhin verfahren.

Ich will hier sogleich eine Vorrichtung beschreiben, die ich angewendet habe, um einige Gasarten, von denen ich befürchtete, dafs sie bei dem Durchströmen durch eine Röhre mit Chlorcalcium nicht vollständig trocken werden möchten, eine längere Zeit über Chlorcalcium

Digitized by Google

aufzubewahren. Sie ist auf der Taf. I. Fig. 2 abgebildet und besteht aus einer Flasche, die mit einem Kork verschlossen ist, durch den zwei Röhren gehen, die eine Röhre *cb* ist bei *b* mit einem Hahn versehen, die andere *ad* geht fast bis auf den Boden der Flasche und ist heberförmig gebogen, so dafs das Ende *e* derselben tiefer liegt, als der Boden der Flasche. Dies offene Ende *e* steht in einer weiteren Röhre *fg* und diese in einem weiten Cylinder *hk*. Bringt man zunächst geschmolzenes Chlorcalcium in die Flasche, setzt dann den Kork *ac* luftdicht auf und gieſst, nachdem man den Hahn bei *b* geöffnet hat, die Röhre *fg* ganz voll Quecksilber, so kann man durch Saugen bei *b* zunächst den Heber *ade* füllen, und wenn man hierauf Quecksilber in die Röhre *fg* nachgieſst, so flieſst dies in die Flasche. Man kann dieselbe auf diese Weise ganz mit Quecksilber füllen und alle Luft entfernen. Bringt man hierauf den Hahn *b* mit einem Gasentbindungs-Apparat in Verbindung, so tritt das Gas in die Flasche und das Quecksilber flieſst in die Röhre *fg* zurück, und wenn diese voll ist über ihren Rand in den Cylinder *hk*. Durch Senken oder Heben der Röhre *fg* kann man die Oberfläche des Quecksilbers in derselben höher oder niedriger stellen, als die Oberfläche des Quecksilbers in der Flasche, und dadurch die Luft in derselben unter verschiedenen Druck versetzen. Ist die Flasche mit der zu trocknenden Gasart gefüllt, so wird der Hahn *b* geschlossen und der Gasentbindungs-Apparat entfernt. Will man darauf später das Gas benutzen, so läfst man es durch den Hahn *b* ausströmen, indem man die Oberfläche des Quecksilbers in *fg* höher stellt, als die in der Flasche, und sie durch Nachgieſsen von Quecksilber höher erhält. Dieser Apparat bildet ein Gasometer, das mit Quecksilber gesperrt ist, und eine im Verhältnifs zu dem Zweck sehr kleine Menge von Quecksilber erfordert, was neben

Digitized by Google

dem Vortheil der Ersparnifs noch den darbietet, dafs dasselbe sehr leicht zu handhaben und auch in jedem Augenblick leicht herzustellen ist.

Die Capillar-Depression, welche bei G stattfindet, mufste für jede neue Röhre FGK ermittelt werden, bevor dieselbe mit der zu untersuchenden Gasart gefüllt wurde. Zu dem Ende wurde die Röhre vorläufig in die Hülse bei F eingekittet, zwischen G und L abgeschnitten und das Quecksilber bis nach G hinaufgeschraubt, um zu sehen, wieviel es in CD höher stehe, als bei G. Alsdann wurde der abgeschnittene Theil wieder angeschmolzen, die Röhre aus der Hülse bei F ausgekittet, und mit der zu untersuchenden Luftart gefüllt. War sie bei K mit der engen Röhre zum Durchleiten der Gasarten versehen, also offen, so bräuchte sie nicht vorher abgeschnitten zu werden.

Die Capillar-Depression variirte bei den von mir angewandten Röhren zwischen 1,5 und 0,25 Linien Par. Hr. Rudberg giebt an, dafs sie bei seinen Versuchen 1,85 Centim. oder etwa 8 Linien betragen habe [1]). Wenn dies kein Druckfehler ist und vielleicht Millimeter statt Centimeter heifsen soll, was man aus der Abhandlung selbst nicht ersehen kann; so begreife ich nicht, wie Hr. Rudberg das Queeksilber hat sicher einstellen können, mir hat dies wenigstens bei so engen Röhren nicht gelingen wollen.

Bevor ich zu den Resultaten übergehe, welche ich bei diesen Versuchen erhalten habe, mufs ich die Formel erwähnen, nach welcher dieselben berechnet worden sind; es ist dieselbe, deren sich auch Hr. Rudberg bedient hat, nämlich:

$$\alpha = \left[\frac{H'+h'-e}{H+h-e}\left(1+\frac{\delta T}{100}\right)-1\right]\frac{100}{T}$$

1) Aus dieser Angabe wird es übrigens wahrscheinlich, dafs Hr. Rudberg nur eine einzige Röhre und eine einzige Quantität von Luft bei diesen Versuchen angewandt habe.

Digitized by Google

In dieser Formel bedeutet:

α die Ausdehnung der Luft zwischen 0° und 100° C.,

h den Barometerstand bei 0°,

h' den Barometerstand bei der Temperatur des kochenden Wassers, reducirt auf 0°,

H den Höhenunterschied des Quecksilbers in den Röhren GF und DE bei der Temperatur des schmelzenden Eises, reducirt auf 0°,

H' diesen Unterschied bei der Temperatur des kochenden Wassers, reducirt auf 0°,

e die Capillar-Depression,

δ die Ausdehnung des angewandten Glases zwischen 0° und 100°,

T die Temperatur des kochenden Wassers bei dem Barometerstande h'. Ist dieser Barometerstand 28″,00 Par. so ist $T=100°$.

Die Werthe $h'h''H'H''e$ sind durch die Beobachtung gegeben, T mufs aber jedesmal berechnet werden. Hr. Rudberg giebt dafür in seiner Abhandlung über die Construction des Thermometers [1]) die Formel

$$\tau = 0{,}037818\,d - 0{,}0018563\,d^2$$

in der $\tau + 100°$ die Temperatur des kochenden Wassers in der Celsius'schen Scale und d die Elasticität oder den Druck der Atmosphäre in Millimeter ausgedrückt bedeutet. Derselbe sagt, dafs sie hinreichend genau mit den Versuchen von Southern, so wie von Dulong und Arago übereinstimme. Allein dies ist durchaus nicht der Fall, vielmehr giebt sie ganz andere Werthe und es mufs in Betreff derselben ein Versehen, wahrscheinlich schon im Manuscript des Hrn. Rudberg vorgefallen seyn, denn sie ist im schwedischen Original ganz ebenso enthalten, als in diesen Annalen, nur eine einzige Zahl ist verschieden, was unwesentlich ist. Ich habe mich der von Hrn Egen aufgestellten Formel oder

1) *Kongl. Vetenscaps Akademiens Handlingar för År* 1834 *p.* 365; und Poggendorff Annal. Bd. XL. 39.

Digitized by Google

vielmehr der von ihm gegebenen Correctionen [1]) bedient; die, wie ich mich überzeugt habe, sehr genau mit der von den HH. Dulong und Arago gegebenen Formel übereinstimmen.

Das Barometer, das zur Bestimmung von h und h' benutzt wurde, war nach Fortin's Construction, in Par. Zolle getheilt und mit einem Thermometer versehen, das die Temperatur der Scale anzeigte. Die Reduction auf 0° geschah mittelst der von Hrn. Schumacher in seinem Jahrbuch der Astronomie für 1840 mitgetheilten Tafeln, die nicht nur die Ausdehnung des Quecksilbers, sondern auch die der Scale aus Messing berücksichtigen. Mit Hülfe derselben Tafeln ist auch H' corrigirt. H war stets so klein, dafs es keiner Correction bedurfte.

Die Ausdehnung des Glases d mufste durch besondere Versuche ermittelt werden. Ich wandte hierfür ein Ausflufs-Thermometer an, das aus derselben Glassorte als die Röhre KL geblasen war, und etwa 100 Grammes Quecksilber enthielt. Es wurde in den oben beschriebenen Kasten NU eingelegt, in derselben Höhe als KL, und gleichzeitig mit diesem mit Eis umgeben, und den Dämpfen des kochenden Wassers ausgesetzt.

Die Anwendung dieses Thermometers hatte den doppelten Zweck, die Temperatur des Kochpunkts zu bestimmen, oder vielmehr die anscheinende Ausdehnung des Quecksilbers mit der der Luft zu vergleichen, und zugleich die Ausdehnung des Glases kennen zu lernen. Wenn p das Gewicht des Quecksilbers bedeutet, welches das Thermometer bei der Temperatur 0° ganz füllt, und π das Gewicht des Quecksilbers, das bei der Erwärmung bis zur Temperatur des kochenden Wassers ausfliefst; so ist die anscheinende Ausdehnung von 0° bis zu dieser Temperatur gleich $\frac{\pi}{p}$. Bezeichnet β diese an-

1) Poggendorff Annal. Bd. XXVII. S. 39.

Digitized by Google

anscheinende Ausdehnung von 0° bis zur Temperatur des kochenden Wassers unter dem Drucke von 28 Zoll Par. oder bis zu 100°, und δ die Ausdehnung des Glases, so wie q die absolute Ausdehnung des Quecksilbers für dieselbe Temperatur-Differenz, so ist

$$1+\delta=\frac{1+q}{1+\beta}$$

Für die absolute Ausdehnung des Quecksilbers q kennt man keine genauere Bestimmung als die von Dulong und Petit, welche $q=0{,}018018$ gefunden haben. Mit Hülfe dieses Werthes und der angeführten Formeln ist die folgende Tafel berechnet, welche die für p und π beobachteten Werthe, so wie die jedesmaligen Barometerstände enthält. Aus diesen ist die Temperatur T mit der von Egen angegebenen Correction bestimmt. Die 18 angeführten Beobachtungen ergeben als Mittel für die anscheinende Ausdehnung des Quecksilbers von 0° bis 100°

$$\beta=0{,}0154309$$

und als Mittel für die Ausdehnung des Glases

$$\delta=0{,}002547.$$

Digitized by Google

p.	π.	$\frac{\pi}{p}$.	Barometer.	T.	β oder anscheinende Ausdehnung des Quecksilbers.	δ oder Ausdehnung des Glases.
66,64675	1,026	0,0153946	332,98	99,750	0,0154332	0,002545
106,4185	1,637	0,0153826	331,40	99,618	0,0154416	0,002537
108,4665	1,656	0,0152674	331,40	99,618	0,0153260	0,002652
106,4135	1,642	0,0154304	335,76	99,980	0,0154334	0,002545
108,4630	1,671	0,0154062	335,76	99,980	0,0154092	0,002569
106,4165	1,6405	0,0154158	334,00	99,834	0,0154415	0,002537
108,465	1,6701	0,0154059	334,00	99,834	0,0154315	0,002547
106,4125	1,645	0,0154587	337,437	100,119	0,0154403	0,002538
108,462	1,67625	0,0154547	337,437	100,119	0,0154364	0,002542
106,4145	1,6415	0,0154255	335,11	99,926	0,0154369	0,002542
108,464	1,6765	0,0154567	335,11	99,926	0,0154681	0,002511
106,4075	1,646	0,0154688	337,56	100,129	0,0154489	0,002530
108,464	1,672	0,0154153	335,16	99,930	0,0154260	0,002552
106,414	1,639	0,0154021	333,33	99,778	0,0154364	0,002543
106,4135	1,640	0,0154116	333,82	99,819	0,0154395	0,002540
108,473	1,669	0,0153863	334,95	99,913	0,0153998	0,002578
105,14475	1,6275	0,0154786	339,45	100,286	0,0154345	0,002544
105,13925	1,6325	0,0155270	340,25	100,353	0,0154724	0,002507
				Mittel	=0,0154309	0,002547

Digitized by Google

Die Hrn. Dulong und Petit haben $\beta = 0{,}0154321$ gefunden, und wiewohl Hr. Rudberg aus seinen Versuchen diesen Werth nicht berechnet hat, so ergiebt sich aus denselben $\beta = 0{,}015454$, wobei jedoch besonders zu bemerken ist, dafs die Temperatur des kochenden Wassers von Rudberg unter $0^m{,}76$ Druck $= 100^\circ$ genommen ist, und wahrscheinlich auch von Dulong und Petit, wiewohl diese es an keiner Stelle bestimmt sagen. Dahingegen habe ich die Temperatur des kochenden Wassers unter 28 Zoll Par. $= 100^\circ$ genommen. Um daher beide Zahlen vergleichen zu können, müfste der von mir gefundene Werth mit $1{,}^\circ00075$ multiplicirt werden, alsdann wird $\beta = 0{,}0154424$.

Für die Ausdehnung des Glases haben die Hrn. Dulong und Petit $\delta = 0{,}0025839$ gefunden [1]); dahingegen erhielt Hr. Rudberg 0,002285. Hr. Rudberg meint, dafs dieser Unterschied darauf beruhe, dafs das von ihm angewandte Glas Kaliglas gewesen sey, während das von Dulong und Petit angewandte Natronglas war. Eine Analyse des Glases, das ich angewendet habe, ergab

Kieselsäure	67,305 Proc.
Thonerde	1,258
Kalkerde	11,892
Kali	12,404
Natron	7,141
	100,000

Es war dasselbe also ein Glas, das man als halb Kali- halb Natron-Glas betrachten kann, und daher liegt auch wohl der Ausdehnungscoëfficient desselben zwischen dem des Kali- und dem des Natron-Glases.

Bei der Berechnung meiner Versuche sind die von mir gefundenen Werthe $\beta = 0{,}0154309$ und $\delta = 0{,}002547$ benutzt. In der folgenden Tafel sind diese Versuche zusammengestellt. Behufs einer besseren Controlle habe ich neben den Resultaten auch die Beobachtungen selbst mitgetheilt.

1) In der Abhandlung des Hrn. Rudberg (sowohl in den *Vetenscaps Handlingar för* 1837, als in Poggendorff Annalen XLI) wird irrthümlich angegeben, dafs sie dieselbe $= 0{,}002546$ gefunden hätten.

Digitized by Google

No.	H.	h.	H'.	h'.	e.	T.	$\frac{H'+h'-e}{H+h-e}$.	$\left[\frac{H'+h'-e}{H+h-c}\left(1+\frac{T\delta}{100}\right)-1\right]\frac{100}{T}$.
							Atmosphärische Luft.	
I.	333‴,32	+1‴,75	333‴,82	122‴,83	0‴,25	99°,82	1,36312	0,367241
II.	334 ,95	+0 ,5	334 ,95	121 ,6	0 ,25	99 ,92	1,36128	0,365032
III.	335 ,29	+5 ,0	335 ,33	128 ,0	0 ,75	99 ,95	1,36237	0,366033
IV.	339 ,36	+0 ,5	339 ,45	123 ,75	0 ,75	100 ,28	1,36371	0,366164
X.	333 ,38	+6 ,25	332 ,92	129 ,9	0 ,75	99 ,75	1,36352	0,367899
XIV.	332 ,51	+5 ,9	332 ,51	127 ,93	0 ,75	99 ,70	1,36140	0,365948
XV.	333 ,90	+2 ,5	333 ,65	124 ,4	0 ,75	99 ,81	1,36243	0,366596
XIX.	342 ,87	−6 ,5	341 ,70	117 ,3	0 ,75	100 ,47	1,36539	0,367154
								Mittel 0,366508
							Wasserstoff.	
V.	336‴,314	−2‴,85	336‴,464	117‴,5	0‴,75	100°,03	1,36217	0,365530
VIII.	333 ,33	+0 ,25	332 ,83	121 ,0	0 ,75	99 ,74	1,36129	0,365701
XII.	333 ,2	−6 ,5	335 ,32	109 ,33	1	99 ,94	1,36214	0,365829
XIII.	332 ,67	−5 ,75	332 ,93	111 ,69	1	99 ,73	1,36113	0,365577
								Mittel 0,365659

Digitized by Google

Kohlensäure.

VI.	334‴,05	+7‴,0	334‴,05	130‴,94	0‴,8	99°,84	1,36426	0,368319
VII.	333 ,55	+7 ,5	333 ,49	131 ,71	0 ,8	99 ,80	1,36487	0,369078
XI.	333 ,38	+2 ,0	333 ,45	123 ,7	1 ,	99 ,79	1,36417	0,368404
XVIII.	342 ,92	−2 ,25	342 ,88	123 ,00	1 ,5	100 ,57	1,36916	0,370547
								Mittel 0,369087

Schweflige Säure.

IX.	340‴,423	+1‴,75	340‴,246	134‴,16	1‴,00	100°,35	0,38758	0,389761
XVI.	334 ,03	+3 ,4	334 ,77	130 ,5	1	99 ,90	0,37999	0,383884
XVII.	343 ,03	0 ,0	343 ,13	130 ,34	1 ,5	100 ,59	0,38193	0,383209
								Mittel 0,385618

Digitized by Google

Die ersten fünf Spalten enthalten die Werthe von h, H, h', H' und e in Par. Linien, und mit Hülfe der oben erwähnten Schumacher'schen Tafeln auf 0° reducirt, die sechste Spalte enthält die aus dem Barometerstande h' berechnete Temperatur T, die siebente enthält die Ausdehnung der Luft von 0° bis T ohne Rücksicht auf die Ausdehnung des Glases oder $\frac{H'+h'-e}{H+h-e}$, und endlich die achte Spalte diese Ausdehnung von 0° bis 100° mit Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases.

Die Versuche sind nicht nur mit atmosphärischer Luft, sondern auch mit Wasserstoff, Kohlensäure und schwefliger Säure angestellt. Ich habe gerade diese Gase gewählt, weil die schweflige Säure vor allen andern Gasen bei dem niedrigsten Drucke tropfbar flüssig wird, und aufserdem Wasserstoff die leichteste und Kohlensäure eine der schwersten Gasarten ist.

Die Tafel zeigt, dafs die Ausdehnung der trocknen atmosphärischen Luft im Mittel 0,366508, die des Wasserstoffgases 0,365659, der Kohlensäure 0,369087 und des schwefligsauren Gases 0,385618 ist.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dafs bei jeder neuen Füllung auch stets eine neue Röhre angewendet wurde. Mit derselben Füllung sind bei der atmosphärischen Luft die Versuche I und II, ferner III, IV, X und endlich XV und XIX angestellt, so dafs die Versuche mit vier verschiedenen Füllungen vorgenommen wurden. Um sicher zu seyn, dafs die Luft keine ungewöhnlich grofse Menge Kohlensäure enthalte, da in dem Zimmer Kohlenfeuer war um das Wasser im Kasten NU zu kochen, so wurde die Luft bei den Versuchen XV und XIX mittelst gläserner Röhren aus einem freien grofsen Hof in den Apparat geleitet.

Bei dem Wasserstoff sind die Versuche V und VIII und ebenso die Versuche XII und XIII mit derselben Füllung vorgenommen. Für beide Füllungen war das

Digitized by Google

Gas aus Zink mittelst Schwefelsäure entwickelt, zunächst durch caustisches Kali und dann durch Kalkwasser geleitet; durch letzteres, um sicher zu seyn, dafs es frei von Kohlensäure sey. Darauf wurde es durch eine drei Fufs lange, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre getrocknet.

Bei der Kohlensäure sind nur die Versuche VI und VIII mit derselben Füllung vorgenommen. Für alle drei Füllungen wurde die Kohlensäure aus doppelt kohlensaurem Natron mittelst Schwefelsäure entwickelt, und durch eine Auflösung desselben Salzes geleitet, um die etwa mit übergerissenen Dämpfe von Schwefelsäure zurückzuhalten. Für die beiden ersten Füllungen wurde das Gas durch eine drei Fufs lange Chlorcalcium-Röhre getrocknet, für den Versuch XVIII war sie 48 Stunden mit Chlorcalcium in Berührung gewesen.

Bei der schwefligen Säure haben drei Füllungen stattgefunden, für alle drei war das Gas aus Schwefelsäure und Quecksilber entwickelt. Für die erste (Versuch IX) wurde es durch eine Auflösung von schwefligsaurem Kali geleitet, um die mit übergerissene Schwefelsäure zurückzuhalten, und dann durch eine vier Fufs lange Röhre mit Chlorcalcium getrocknet. Die gröfsere Ausdehnung dieser Gasart, als der übrigen, liefs mich befürchten, dafs sie nicht hinreichend getrocknet worden. Für die zweite Füllung (Versuch XVI) wurde deshalb das Gas nicht durch die Auflösung von schwefligsaurem Kali, sondern statt dessen durch eine sechs Fufs lange enge Glasröhre geleitet, die beständig kalt erhalten wurde, und dann durch die Chlorcalciumröhre getrocknet. Endlich für die dritte Füllung (Versuch XVIII) war das Gas 48 Stunden über Chlorcalcium aufbewahrt worden.

Die verschiedene Art der Füllung scheint ohne allen Einfluſs zu seyn. Aber ganz entschieden zeigt es sich, dafs die Ausdehnung der Kohlensäure etwas gröfser, als die der atmosphärischen Luft ist, und dafs die der

Digitized by Google

schwefligen Säure noch gröfser als die der Kohlensäure ist. Auch scheint die des Wasserstoffgases geringer als die der atmosphärischen Luft zu seyn. Die Unterschiede sind zwar nur gering, aber sie zeigen sich doch bei jedem einzelnen Versuche, (ich brauche wohl nicht zu erwähnen, dafs ich keinen unterschlagen habe.)

Es ist also das allgemeine Gesetz der vollkommenen Gleichheit der Ausdehnung aller Gasarten in aller Strenge nicht richtig.

Wovon die kleinen Verschiedenheiten herrühren, wage ich nicht mit Bestimmtheit zu sagen, wahrscheinlich aber haben sie ihren Grund darin, dafs die leicht compressibelen Gasarten dem Mariotte'schen Gesetze nicht vollständig folgen. Denn die Abweichungen von diesem Gesetze finden nicht nur in der nächsten Nähe des Condensationspunktes statt, sondern erstrecken sich auch noch, nach den Versuchen von Oerstedt und Despretz, die ich selbst wiederholt habe, bis zu einem Drucke, der um einige Atmosphären niedriger ist, als der, bei welchem die Gasart tropfbar flüssig wird. Möglich wäre es auch, dafs die verschiedenen Gasarten sich verschieden ausdehnen, und hierfür sprechen die Unterschiede zwischen Wasserstoff und atmosphärischer Luft, denn bei diesen Gasarten, deren Condensationspunkt so weit entfernt liegt, kann man keine Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze annehmen. Die Bestimmung der Ausdehnung von Dämpfen tropfbarer Flüssigkeiten würde hierüber am ersten Aufschlufs gewähren, und ich beabsichtige deshalb, diese zunächst zu untersuchen.

Aber abgesehen von diesen kleinen Verschiedenheiten der Ausdehnungscoëfficienten der verschiedenen Gase, so liegen sie doch alle sehr nahe bei 0,366 und zeigen also, dafs der Coëfficient 0,375 in keinem Falle richtig ist.

Hr. Rudberg hat bei seinen Versuchen für die Ausdehnung der atmosphärischen Luft im Mittel bei der

Digitized by Google

ersten Arbeit 0,3647, und bei der zweiten, 0,36457 oder im Mittel von beiden 0,36463 erhalten, ich hingegen 0,3665, wobei bemerkenswerth ist, dafs der kleinste Werth, den ich erhalten habe, noch immer 0,3650 ist. Die Verschiedenheit zwischen beiden Resultaten wird aber noch gröfser, wenn man bedenkt, dafs die von Hrn. Rudberg gefundene Zahl die Ausdehnung bezeichnet von 0° bis zur Temperatur des kochenden Wassers unter 0m,76 Druck, und die, welche ich erhalten, die Ausdehnung bis zur Temperatur des kochenden Wassers unter dem Druck von 28 Zoll Par. Diese beiden Temperaturen sind aber verschieden, denn 0,76 Meter = 28 Zoll 0,905 Linien, und daher ist die Temperatur, bei welcher das Wasser unter dem letzteren Drucke kocht, gleich 100°,075, wenn die, bei welcher es unter dem Druck von 28 Zoll kocht gleich 100° gesetzt wird. Es ist folglich die Ausdehnung in dem Verhältnifs dieser Temperaturen gröfser, oder man erhält die Ausdehnung für die Temperatur 100°,075, wenn man die für 100° mit 1,00075 multiplicirt. Alsdann wird das Mittel aus meinen Versuchen 0,366782.

Ich glaube Alles versucht zu haben, um meine Resultate mit denen eines so geschickten und umsichtigen Experimentators, wie Hr. Rudberg, in vollkommene Uebereinstimmung zu bringen. Doch geben seine Versuche so constant einen kleineren und die meinigen so constant einen höheren Werth, dafs ich die Verschiedenheit nicht in einem Beobachtungsfehler suchen möchte. Man könnte vermuthen, dafs sie in der Art der Temperaturbestimmungen ihren Grund habe, darin nämlich, dafs die Temperatur des schmelzenden Eises bei meinen Versuchen zu gering, oder die des kochenden Wassers zu hoch war. Abgesehen davon, dafs ich alle Aufmerksamkeit auf die Bestimmung dieser Temperaturen verwandt habe, stimmt die anscheinende Ausdehnung des Quecksilbers, wie sie aus den Versuchen des Hrn. Rudberg hervorgeht, näm-

Digitized by Google

lich 0,015454 so vollkommen mit der, welche ich für dieselbe Temperatur-Differenz gefunden habe, nämlich 0,015442, dafs der Unterschied in der Temperatur, wenn wir beide reines Quecksilber angewendet haben, höchstens $0^{o},1$ betragen haben kann; während der Unterschied der Coëfficienten 0,3650 und 0,3667 für die Ausdehnung der Luft eine Verschiedenheit der Temperatur von fast $0^{o},5$ voraussetzt.

Man könnte ferner glauben, dafs der Fehler in dem Apparate, und namentlich in einer Unrichtigkeit der Scale DE zu suchen sey. Ich habe dieselbe mit einem guten Etalon verglichen, nach dem hier die Barometer gefertigt werden, und mit diesem stimmt sie genau genug überein. Denn der Fehler dieser Scale müfste fast $0'',5$ Par. betragen, wenn von ihm allein die Abweichung der gefundenen Werthe herrühren sollte. Endlich könnte man einen constanten Fehler in der Berechnung der Resultate vermuthen. Indefs habe ich bei meinen Rechnungen dieselben Formeln, als Hr. Rudberg zu Grunde gelegt, und glaube aufserdem keinen Rechnungsfehler begangen zu haben, denn ich habe alle Rechnungen durch einen Andern gleichzeitig ausführen, und dadurch die meinigen controlliren lassen. Die einzige Verschiedenheit, die zwischen meinen und Hrn. Rudberg's Rechnungen stattfindet, ist die Art der Reduction der Barometerstände, bei der Hr. Rudberg [1]) für die Ausdehnung des Messings einen anderen, von ihm selbst gefundenen Coëfficienten benutzt hat, als Hr. Schumacher in den oben erwähnten Tafeln. Diese Verschiedenheit ist jedoch so gering, dafs sie ganz ohne allen Einflufs auf das Resultat bleibt.

Hiernach ist kaum noch etwas übrig, worin die Verschiedenheit der Resultate, die sich bei beiden Untersuchungen so bestimmt herausstellt, zu suchen wäre, wenigstens habe ich bis jetzt nichts auffinden können,

1) *Kongl. Vetenscaps Academiens Handlingar* 1837. *p.* 172.

Digitized by Google

vielleicht dafs es mir gelingt, bei der Fortsetzung dieser Arbeit, die ich keineswegs als geschlossen betrachte, den Grund dieser Abweichung zu entdecken.

II. *Messung starker galvanischer Ströme nach absolutem Maafse; von W. Weber.*

Das Instrument, welches zu dieser Messung gebraucht werden soll, ist so eingerichtet, dafs der Strom merklich derselbe bleibt, er mag zum Zweck der Messung durch das Instrument hindurch geleitet werden oder nicht. Dieser wichtige Punkt, die Stromstärke ungeschwächt zu messen, so wie sie in Anwendung kommen soll, wird dadurch erreicht, dafs man den Widerstand, welchen der Strom im Instrumente erleidet, gegen den übrigen Widerstand der Ketten verschwinden läfst.

Das Instrument besteht daher, wie Fig. 1 Taf. II darstellt, aus einem einzigen starken Kupferringe, welcher in der Ebene des magnetischen Meridians aufgestellt wird, und in dessen Axe eine kleine Magnetnadel (deren Länge etwa nur den vierten Theil des Ringdurchmessers beträgt) sich befindet. Die Zuleitung und Ableitung de Stroms ist so eingerichtet, dafs nur der Strom, welcher durch den Ring geht, auf die Nadel wirken kann, wie man leicht aus der Abbildung Fig. 2, 3 und 4 Taf. II begreift.

Diese Einrichtung des Instrumentes bedarf keiner weiteren Erläuterung, da sie im Wesentlichen mit der Einrichtung einer *Tangenten-Bussole*, wie sie schon häufiger in Anwendung gekommen ist, übereinstimmt. Es soll daher nur näher gezeigt werden, wie man damit für die Stärke eines galvanischen Stroms eine Bestimmung nach *absolutem Maafse* erhalten könne, was leicht ge-

Digitized by Google

schehen kann, wenn man die Gaufsische Methode, den Magnetismus nach absolutem Maafs zu messen (siehe Ann. Bd. XXVIII S. 241, 591), als bekannt voraussetzt.

Wie das *Moment eines Magnets*, so kann auch das *Moment einer geschlossenen galvanischen Kette* aus der Ablenkung einer Magnetnadel vom magnetischen Meridian, die sie hervorbringt, nach *absolutem Maafse* (wenn der Erdmagnetismus bekannt ist) gemessen werden. Es sind hier im Wesentlichen dieselben Regeln zu beobachten, wie dort, um ein sicheres und genaues Resultat zu erhalten.

Soll das *Moment eines Magnets* gemessen werden, so wird die Ablenkung einer Nadel bei zwei verschiedenen Entfernungen vom Magnet beobachtet. Es werde angenommen, dafs der Magnet dabei immer in der Horizontalebene der Nadel und senkrecht gegen den magnetischen Meridian liege, dafs seine Axe verlängert den Mittelpunkt der Nadel treffe, und dafs in jeder Entfernung die Ablenkung der Nadel 4 Mal beobachtet werde, indem der Magnet bald östlich, bald westlich von der Nadel aufgestellt wird und seinen Nordpol bald nach Osten, bald nach Westen kehrt. Die daraus für die Entfernungen R und R' gefundenen Mittelwerthe der Ablenkung seyen v und v'. Man setze nun

$$tang\ v = \frac{L}{R^3} + \frac{L'}{R^5}$$

$$tang\ v' = \frac{L}{R'^3} + \frac{L'}{R'^5},$$

was geschehen darf, wenn R und R' gegen die Länge des Magnets und der Nadel so grofs sind, dafs die Glieder der Reihe, welche die 7te oder höhere Potenzen von R oder R' enthalten, vernachlässigt werden dürfen. Durch Elimination von L' erhält man hieraus

$$L = \frac{R^5\ tang\ v - R'^5\ tang\ v'}{RR - R'R'},$$

wo v, v', R und R durch Messung bekannt sind. Die

Digitized by Google

Theorie hat bewiesen, dafs zwischen dem so berechneten Werthe von L und dem gesuchten Moment M des Magnets folgende Relation stattfinde:

$$L=\frac{2M}{T} \text{ oder } M=\tfrac{1}{2}LT,$$

wo T die horizontale Intensität des Erdmagnetismus nach absolutem Maafse bezeichnet.

Diese als bekannt vorausgesetzte Methode, das *Moment eines Stabmagnets* nach absolutem Maafse zu messen, würde sich unmittelbar auf die Messung des *Moments einer geschlossenen galvanischen Kette* anwenden lassen, wenn diese ganze Kette keinen gröfsern Raum als jener Magnet einnähme, und dabei aus gleicher Entfernung eine eben so grofse Ablenkung der Nadel hervorbrächte. Da aber diese beiden Bedingungen nicht zugleich erfüllt werden können, so läfst man folgende Modification der Methode bei ihrer Anwendung auf galvanische Ketten eintreten.

Man leitet den galvanischen Strom durch einen grofsen und starken kupfernen Ring in der Ebene des magnetischen Meridians. Die Zuleitung des Stroms zum Ring geschieht durch einen langen dicken kupfernen Stiel, die Ableitung durch eine kupferne Röhre, welche den Stiel umgiebt, ohne ihn zu berühren. Die Magnetnadel wird so aufgestellt, dafs sie von allen Theilen des Rings gleich weit absteht; die Mitte der Nadel liegt in der Axe des Rings entweder im Mittelpunkte selbst oder nahe dabei, so dafs der Strom fast ganz um die Nadel herumgeht.

Es sey Taf. II Fig. 5 A der Mittelpunkt des Rings, AB die Axe desselben, $AC=y$ sein Halbmesser; die Intensität des Stroms heifse g. In der Axe in der Entfernung $AB=x$ vom Mittelpunkte sey ein nordmagnetisches Element μ. Geht der Strom g durch das Ringelement $y\,d\varphi$ im Punkte C (von hinten nach vorn in der Figur), so wird μ von B nach D senkrecht gegen die

Digitized by Google

durch B und durch das Element bei C gelegte Ebene bewegt. Die Gröfse dieser bewegenden Kraft ist dem Produkte $g\mu y d\varphi$ direct, und dem Quadrate $(xx+yy)$ des Abstandes CB umgekehrt proportional [1]), oder kann durch

$$\frac{fg\mu y d\varphi}{xx+yy}$$

dargestellt werden, wo f einen constanten Factor bezeichnet. Zerlegt man diese Kraft BD nach der Richtung der Ringaxe durch Multiplication jenes Werthes mit $\frac{y}{\sqrt{(xx+yy)}}$, wodurch man $\frac{fg\mu yy d\varphi}{(xx+yy)^{\frac{3}{2}}}$ erhält, so ergiebt sich als Resultante der Kraft, mit welcher alle Elemente $y d\varphi$ des Kreisstroms das Theilchen μ nach der Richtung der Axe zu bewegen suchen,

$$= \frac{2\pi fg\mu yy}{(xx+yy)^{\frac{3}{2}}}.$$

Die Kräfte senkrecht gegen die Richtung der Axe heben einander auf.

Vergleicht man diese Kraft mit derjenigen, welche ein unendlich kleiner *Magnet*, dessen Axe mit der Richtung AB zusammenfällt und dessen Moment M ist, aus der Entfernung $CB=\sqrt{(xx+yy)}$ auf das in B befindliche Theilchen μ ausüben würde,

$$= \frac{2M\mu}{(xx+yy)^{\frac{3}{2}}}$$

(man sehe Gauss in den Resultaten des magnet. Vereins für 1840, S. 26 ff., und den hier nachfolgenden Aufsatz), so erkennt man, dafs beide Ausdrücke identisch werden, wenn

$$M=\pi fgyy$$

gesetzt wird. Nennt man, der Analogie mit dem magnetischen Moment M gemäfs, $\pi fgyy$ das Moment des gal-

1) Hiezu wäre noch der Sinus des Winkels, welchen CB mit der Richtung des Ringelements in C macht, als Factor hinzuzufügen, der in unserm Falle $=1$ ist, weil jener Winkel ein rechter ist.

Digitized by Google

vanischen Kreisstroms, und bezeichnet dasselbe mit G, so läfst sich G durch Ablenkungsversuche nach absolutem Maafse eben so wie M bestimmen. Man bezeichne mit u die beobachtete Ablenkung [1]) einer Magnetnadel in A, mit u' die beobachtete mittlere Ablenkung derselben in B und in B', (wo $B'A=BA$) und setze $y=R$, $\sqrt{(xx+yy)}=R'$, so ergiebt sich auf ähnliche Weise:

$$tang\ u=\frac{L}{R^3}+\frac{L'}{R^5}$$

$$tang\ u'=\frac{L}{R'^3}+\frac{L}{R'^5},$$

folglich durch Elimination von L':

$$L=\frac{R^5\ tang\ u-R'^5\ tang\ u'}{RR-R'R'}=\frac{2G}{T}$$

oder

$$G=\tfrac{1}{2}.\frac{R^5\ tang\ u-R'^5\ tang\ u'}{RR-R'R'}.\ T=\pi fgRR.$$

Hieraus findet man endlich die gesuchte *Intensität* g des Stroms, wenn man die Einheit festsetzt, welche ihrer Bestimmung zum Grunde gelegt werden soll. Nimmt man diejenige Stromintensität zur Einheit, *wobei der Strom, wenn er in der Ebene die Flächeneinheit umläuft, in der Ferne dieselbe Wirkung, wie die Einheit des freien Magnetismus ausübt*, so wird dadurch der unbekannte constante Factor f bestimmt; denn es ist dann gleichzeitig die Intensität $g=1$, das Moment $G=1$ und die Fläche $\pi RR=1$, woraus sich der Werth von f ergiebt:

$$f=1,$$

folglich

$$g=\frac{LT}{2\pi RR'}$$

worin L aus den gemessenen Gröfsen u, u', R, R', berechnet werden kann.

Diese Bestimmung der absoluten Intensität des gal-

1) Es wird hiebei vorausgesetzt, dafs jede Ablenkungsbeobachtung wiederholt werde, nachdem der Strom im Ringe umgekehrt worden ist.

Digitized by Google

vanischen Stroms wird noch einfacher, wenn die Länge der Nadel als verschwindend gegen den Durchmesser des Kreises betrachtet werden darf, weil man sich dann in der Reihenentwickelung für *tang u* auf das erste Glied beschränken kann,

$$tang\ u = \frac{L}{R^3} \text{ oder } L = R^3\ tang\ u.$$

Man braucht dann nur die Ablenkung *u*, wenn die Nadel im Mittelpunkt des Kreises sich befindet, zu messen, und erhält dann

$$g = \frac{1}{2\pi} R\ T\ tang\ u.$$

Diese Näherungsformel kann auch bei feinen Messungen noch als genügend betrachtet werden, wenn die Länge der Nadel den vierten oder fünften Theil des Durchmessers nicht übersteigt, wie man sich überzeugt, wenn man die Beobachtungen, wie zuvor angegeben worden ist, vollständig ausführt, und dann das Resultat dieser Näherungsformel mit dem Resultate der genaueren Rechnung vergleicht.

Die Genauigkeit des Resultates hängt endlich von der Genauigkeit ab, mit welcher die Ablenkung *u* gemessen wird. Wird bei dieser Messung der Fehler *du* begangen, so wird dadurch ein Fehler in der daraus berechneten Stromintensität verursacht, welcher in Theilen der ganzen Intensität $= \frac{2\,du}{sin\ 2\,u}$ ist. Dieser Fehler ist für $u = 45°$ ein Minimum. Hieraus ergiebt sich für die Construction des Instruments die Regel, dafs der kupferne Ring die vortheilhafteste Gröfse besitze, wenn der zu messende Strom eine Ablenkung von 45° hervorbringt, was nur bei starken Strömen möglich ist.

III.

Digitized by Google

III. *Bemerkungen über die Wirkungen eines Magnets in die Ferne; von W. Weber.*

Es ist oben S. 30 auf einen Satz über die Wirkung eines Magnets in die Ferne verwiesen worden, welchen Gaufs in den „Resultaten aus den Beobachtungen des magnetischen Vereins" bewiesen und durch eine einfache geometrische Construction erläutert hat. Diese geometrische Construction ist folgende. In A (Taf. II. Fig. 6.) sey der Magnet, AB sey die Richtung der magnetischen Axe, die Linie $AC=R$ verbinde einen entfernten Punkt C, wo die Wirkung des Magnets betrachtet werden soll, mit der Mitte des Magnets; man errichte in C einen Perpendikel auf AC, welches in B die Richtung der magnetischen Axe schneidet; man nehme in AB den Punkt D so, dafs $AD=\frac{1}{3}AB$ sey, und ziehe CD: so ist CD oder DC die Richtung der magnetischen Kraft in C, je nachdem das magnetische Element in C von entgegengesetzter oder von gleicher Art, wie der freie Magnetismus im Magnet A auf der Seite des spitzen Winkels BAC ist. Die Gröfse der Kraft ist $=\frac{CD}{AD}\cdot\frac{M}{AC^3}$.

Zum Beweise dieses oft in Anwendung kommenden Satzes mögen hier folgende Bemerkungen dienen. Man denke sich im Punkte n den Nordmagnetismus, in s den Südmagnetismus des Magnets A; die Linie ns sey gegen AC unendlich klein und werde vom Punkte A halbirt; im Punkte C denke man sich die Einheit nordmagnetischen Fluidums; $\pm m$ bezeichne die Menge des Nord- oder Südmagnetismus in den Punkten n und s; $\alpha=ns$ sey ihre Scheidungsweite; das magnetische Moment M ist dann:

$$M=\alpha m \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

Digitized by Google

Wird nun die Kraft, welche auf C wirkt, nach CA und CB, welche einen rechten Winkel einschliefsen, zerlegt, so ist für die Einheit des Nordmagnetismus in C:

erstens die Componenten X nach CA:

$$X=-\frac{m}{Cn^2}.\cos ACn+\frac{m}{Cs^2}\cos ACs.$$

Da $nA=As$ gegen AC verschwindet, so ist:

$$\cos ACn=\cos ACs=1,$$

und da $ns=\alpha$ und ACB ein rechter Winkel ist, so ist:

$$Cn=AC+\frac{AC}{AB}\cdot\frac{\alpha}{2}$$

$$Cs=AC-\frac{AC}{AB}\cdot\frac{\alpha}{2}$$

Substituirt man diese Werthe und vernachlässigt die höheren Potenzen von $\frac{\alpha}{AB}$ so erhält man;

$$X=\frac{2\alpha m}{AB.AC^2} \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

Zweitens die Componenten Y nach AB findet man;

$$Y=\frac{m}{Cn^2}\sin ACn+\frac{m}{Cs^2}\sin ACs$$

worin $\sin ACn=\sin ACs=\frac{1}{2}\frac{CB}{AB}\cdot\frac{\alpha}{AC}$ und $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{Cn^2}+\frac{1}{Cs^2}\right)=\frac{1}{AC^2}$ gesetzt werden kann; folglich:

$$Y=\frac{CB}{AB}\cdot\frac{\alpha m}{AC^3} \quad \ldots\ldots\ldots (3)$$

Die Kraft, welche auf C wirkt, ergiebt sich hieraus:

$$\sqrt{(X^2+Y^2)}=\frac{\alpha m}{AB.AC^3}\sqrt{(4AC^2+BC^2)}$$

verlängert man CA bis E, so dafs $CA=AE$, so erhält man:

$$BE=\sqrt{(4AC^2+BC^2)}.$$

Zieht man BF parallel mit DC bis sie in F die verlängerte AC schneidet, so ist $AC:CF=AD:DB=1:2$,

Digitized by Google

folglich $CF=2AC=CE$, woraus die Congruenz der rechtwinklichten Dreiecke BCE und BCF geschlossen wird, oder

$$BE=BF=3CD.$$

Fügt man $AB=3AD$ und $\alpha m=M$ hinzu und substituirt diese Werthe, so erhält man die Kraft, welche auf C wirkt

$$\sqrt{(X^2+Y^2)}=\frac{CD}{AD}\cdot\frac{M}{AC^3},$$

was zu beweisen war.

Was die Richtung dieser Kraft betrifft, so macht dieselbe mit der Richtung CA der Componente X einen Winkel, dessen Tangente $=\frac{Y}{X}=\frac{BC}{2AC}=\frac{BC}{CF}$ ist. Da BCF ein rechter Winkel ist, so ist $\frac{BC}{CF}=tang.\,BFC$ $=tang\,DCA=\frac{Y}{X}$, woraus erfolgt, dafs CD die Richtung der Kraft ist.

Dafs endlich die Gröfse dieser Kraft dieselbe bleibt, ihre Richtung aber die entgegengesetzte DC werde, wenn entweder in C Südmagnetismus statt Nordmagnetismus gesetzt wird, oder die Pole ns des Magnets A verwechselt werden, leuchtet von selbst ein.

Die vielseitige Anwendbarkeit des bewiesenen Satzes möge hier noch durch einige Beispiele erläutert werden:

Zwei Magnetnadeln, die eine im magnetischen Meridian, die andere senkrecht gegen den magnetischen Meridian, sollen in einem Local so aufgestellt werden, dafs die letztere das Azimuth der ersteren nicht ändere. Die erstere Nadel sey in C und ihre Axe nach D gerichtet, CD sey der magnetische Meridian; die andere Nadel sey in A und ihre Axe nach AB gerichtet: ADC soll ein rechter Winkel seyn, woraus folgt:

$AD:CD=CD:BD$, und da $BD=2AD$

Digitized by Google

$$\frac{AD}{CD} = tang\, ACD = \sqrt{\tfrac{1}{2}},$$

d. i. die Verbindungslinie AC der beiden Nadeln soll mit dem magnetischen Meridian einen Winkel machen, dessen Tangente $= \sqrt{\frac{1}{2}}$, d. h. einen Winkel von 35° 16′. Der wechselseitige Einfluſs beider Nadeln besteht alsdann in einer kleinen Aenderung der Directionskräfte, welche für beide $= \frac{Mm}{AC^3} \cdot \sqrt{2}$ ist, wo M das magnetische Moment der Nadel A, m das magnetische Moment der Nadel C bezeichnet. Hiernach läſst sich leicht die Entfernung AC bestimmen, für welche diese Correction entweder unmerklich oder wenigstens so klein ist, daſs sie als constant betrachtet werden darf und bloſs bei der Bestimmung des Werths der Scalentheile für beide Nadeln berücksichtigt zu werden braucht. Aufserdem übt zwar die Nadel C auf A noch ein Drehungsmoment $= \frac{Mm}{AC^3}$, jedoch braucht dieses nicht weiter berücksichtigt zu werden, weil es durch die Suspension der Nadel A aufgehoben wird. Diese Anwendung ist von Wichtigkeit bei der Aufstellung zweier Instrumente, die zur gleichzeitigen Beobachtung der Declination und horizontalen Intensität dienen sollen.

Ein anderes Beispiel von der Anwendbarkeit des bewiesenen Satzes bieten die bei den absoluten Intensitätsmessungen zu beobachtenden Regeln dar, welche sich daraus zum Theil sehr einfach ergeben. Es ergeben sich nämlich daraus unmittelbar folgende Sätze:

1) Damit ein Magnet in A, dessen Axe die Richtung AB hat, auf einen Magnet in C das gröſste Drehungsmoment ausübe, muſs die Axe des letzteren in der Ebene ABC liegen und gegen die Richtung der Resultate CD senkrecht seyn: das Drehungsmoment ist alsdann $= \frac{CD}{AD} \cdot \frac{Mm}{AC^3}$, wo m das Moment des Magnets in

Digitized by Google

C bezeichnet. Macht die Axe des Magnets in C mit CD den Winkel φ, so ist das Drehungsmoment

$$= \frac{CD}{AD} \cdot \frac{Mm}{AC^3} \cdot \sin \varphi.$$

2) Entfernt man den zweiten Magnet vom ersteren parallel mit sich selbst in der Richtung AC, so bleibt φ und das Verhältnifs $\frac{CD}{AD}$ unverändert, und die Drehungsmomente verhalten sich dann umgekehrt, wie die Cuben der Entfernungen.

3) Das Verhältnifs $\frac{CD}{AD}$ ist ein Maximum, wenn der Winkel BAC entweder $=0$ oder $=180°$ ist: alsdann ist $\frac{CD}{AD} = 2$. Ist der Winkel BAC entweder $=90°$ oder $=270°$, so ist $\frac{CD}{AD} = 1$ ein Minimum. Aus einer gegebenen Entfernung AC übt also ein Magnet A auf einen anderen Magnet C das gröfste Drehungsmoment aus, wenn C in der Richtung der magnetischen Axe von A liegt und die magnetische Axe von C senkrecht gegen diese Richtung ist.

4) Wenn C eine Magnetnadel ist, deren Axe den Winkel v mit dem magnetischen Meridian macht, ferner wenn $AC = R$ senkrecht gegen den magnetischen Meridian ist und die Axe des Magnets A in der Richtung AC liegt, so übt A auf C das Drehungsmoment $\frac{2Mm}{R^3} \cdot \cos v$, während der Erdmagnetismus T das Drehungsmoment $Tm \sin v$ auf C ausübt. Zum Gleichgewicht der Nadel wird dann erfordert, dafs:

$$\frac{2Mm}{R^3} \cdot \cos v = Tm \sin v$$

oder dafs:

$$tang\, v = \frac{2M}{T} \cdot \frac{1}{R^3}.$$

Digitized by Google

Wenn also MT nach absolutem Maafse bekannt ist, so können hierdurch M und T einzeln gefunden werden, wenn v und R gemessen werden. Hierbei wird vorausgesetzt, dafs die Dimensionen der Magnete gegen den Abstand R verschwinden. Ist dies nicht der Fall, so ist es nothwendig, auf die allgemeine Theorie zurückzugehen, wie sie Gaufs entwickelt hat (s. Ann. Bd. XXVIII S. 241 S. und 591) wo bewiesen wird, dafs $tang\ v$ in einer Reihe nach fallenden Potenzen von R entwickelt werden kann, deren erstes Glied $\frac{2M}{T} \cdot \frac{1}{R^3}$ ist.

5) Wenn C eine Magnetnadel ist, deren Axe den Winkel v mit dem magnetischen Meridian bildet, ferner wenn $AC = R$ im magnetischen Meridian liegt, und die Axe des Magnets A senkrecht auf dem magnetischen Meridian ist, so übt A auf C das Drehungsmoment $\frac{Mm}{R^3} cos\, v$, während der Erdmagnetismus T das Drehungsmoment $Tm\, sin\, v$ auf C ausübt. Zum Gleichgewicht der Nadel C wird dann erfordert, dafs:

$$\frac{Mm}{R^3} \cdot cos\, v = Tm sin\, v$$

oder dafs

$$tang\, v = \frac{M}{T} \cdot \frac{1}{R^3}.$$

Hierbei gilt dieselbe Voraussetzung wie vorhin, und auch hier mufs auf die allgemeine Theorie verwiesen werden, wenn jene Voraussetzung nicht erfüllt ist.

Diese Bemerkungen mögen genügen zur Erläuterung, wie der oben bewiesene Satz angewendet werden könne, um von den zur absoluten Intensitätsmessung vorgeschriebenen Regeln Rechenschaft zu geben.

Als letztes Beispiel von der Anwendbarkeit des bewiesenen Satzes möge eine Kugel dienen, in deren Mittelpunkt sich ein kleiner Magnet befindet. In einem Punkte C an der Oberfläche dieser Kugel werde die Declination,

Digitized by Google

Inclination und ganze Intensität gemessen. Fig. 7 Taf II stelle den gröfsten Kreis der Kugel dar, welcher aufser dem Mittelpunkt A den Punkt C und die Richtung der Declination CB enthält. Der Winkel $BCD=i$ sey die Inclination und T bezeichne die ganze Intensität im Punkte C. Man verlängere AC nach F, so, dafs $CF=2AC$, und ziehe FB parallel mit CD (wo B der Durchschnittspunkt der Linien CB und FB ist); endlich ziehe man die Linie AB, welche im Punkte D von der Linie CD geschnitten werde; so ist $AB=3AD$. Hieraus folgert man nach obigem Satze 1) dafs die Axe des Magnets A nach B gerichtet sey, und dafs der Winkel $BAC=\varphi$, den diese Axe mit dem Radius $AC=R$ mache, nach der Formel

$$tang\,\varphi=2\,cot\,i$$

berechnet werde; denn es ist

$$tang\,BAC=tang\,\varphi=\frac{BC}{R}$$

$$tang\,BCD=tang\,CBF=tang\,i=\frac{2R}{BC},$$

folglich $tang\,\varphi\,tang\,i=2$, woraus die angegebene Formel sich ergiebt; 2) was die ganze Intensität T im Punkte C betrifft, dafs

$$T=\frac{CD}{AD}\cdot\frac{M}{AC^3}=\frac{sin\,\varphi}{cos\,i}\cdot\frac{M}{R^3},$$

oder, wenn T und i gemessen und R gegeben ist, dafs

$$M=\tfrac{1}{2}\,TR^3\,cos\,i\sqrt{(tang\,i^2+4)}.$$

Hierdurch ist der Magnetismus der Kugel vollständig bestimmt, nämlich 1) durch die Bestimmung, dafs aller Magnetismus nahe am Mittelpunkte concentrirt sey; 2) dafs die magnetische Axe in der Ebene ACB liege und mit dem gegebenen Halbmesser AC den Winkel φ mache, den Südpol nach B gerichtet, 3) dafs das magnetische Moment der Kugel aus bekannten oder gemessenen Grössen, wie oben angegeben ist, berechnet werden könne.

Nachdem der Magnetismus der Kugel auf diese Weise

Digitized by Google

vollständig bestimmt ist, können die Wirkungen desselben in jedem Punkte der Kugeloberfläche mit Hülfe desselben Satzes bestimmt werden. Die Punkte N und S, wo AB die Kugeloberfläche schneidet, sind die magnetischen Pole. Legt man einen gröfsten Kreis durch irgend einen Punkt der Kugeloberfläche und durch die Axe AB oder NS, so giebt die Tangente des Kreises in dem betrachteten Punkte die *Declinationsrichtung*; bezeichnet man den gröfsten Kreisbogen vom Pole S nach jenem Punkte mit φ, so findet man in dem letzteren die *Inclination* i durch die Gleichung

$$tang\, i = 2 \cot \varphi$$

und die *ganze Intensität* T durch die Gleichung

$$T = \frac{\sin \varphi}{\cos i} \cdot \frac{M}{R^3} = \frac{M}{R^3} \sin \varphi \sqrt{(1 + 4 \cot \varphi^2)}.$$

Der Werth der ganzen Intensität ergiebt sich hieraus für die magnetischen Pole $= \frac{2M}{R^3}$, für alle Punkte des Aequators $= \frac{M}{R^3}$. Nennt man φ die Polhöhe, so ergiebt sich die *horizontale Intensität* $T \cos i$ dem Sinus der Polhöhe proportional $= \frac{M}{R^3} \sin \varphi$. Construirt man ein System von Parallelkreisen, deren Ebenen auf die magnetische Axe NS senkrecht sind und dieselbe in unendlich kleine gleiche Theile theilen, so sind diese Kreise nach der von Gaufs eingeführten Benennung Linien gleicher *Potentialwerthe*, welche von Linie zu Linie um gleich viel wachsen oder abnehmen, was man daraus erkennt 1) dafs diese Linien die magnetischen Meridiane überall senkrecht schneiden, 2) dafs die Abstände dieser Linien überall der horizontalen Intensität umgekehrt proportional sind.

Nähme man an, die Erde sey eine Kugel, deren Magnetismus im Mittelpunkte concentrirt wäre, so würden die magnetischen Beobachtungen an *einem Orte*, z. B. die in Göttingen beobachtete Declination, Inclination und ganze Intensität:

Digitized by Google

$\delta = 18^\circ 38'$, $i = 67^\circ 56'$, $T = 4{,}7414$

genügen, um den Erdmagnetismus vollständig zu bestimmen und alle seine Wirkungen zu berechnen. Die Lage der magnetischen Axe und das magnetische Moment der Erde würden sich nach obigen Angaben folgendermaafsen ergeben:

Der magnetische Südpol der Erde sollte in der Richtung des Göttinger magnetischen Meridians 39° 2′ nördlich von Göttingen liegen, d. i. in 78° 21′ nördlicher Breite und 274° 32′ östlicher Länge von Göttingen (nach Gaufs Theorie liegt er in 73° 35′ nördl. Br. und 254° 25′ östlicher Länge von Göttingen); der magnetische Südpol der Erde sollte diametral gegenüber liegen (nach Gaufs Theorie liegt er nicht diametral gegenüber, sondern in 72° 35′ südl. Br. und 142° 34′ östl. Länge von Göttingen); das magnetische Moment der Erde nach absolutem Maafse sollte 729870 Quadrillionen betragen (nach der Gaufs'schen Theorie 853800 Quadrillionen).

Es ist kaum nöthig zu bemerken, dafs solche Bestimmungen des Erdmagnetismus, aus den Beobachtungen *verschiedener Orte* abgeleitet, einander widersprechen würden, woraus die Nothwendigkeit der allgemeinen Theorie des Erdmagnetismus, wie Gaufs sie gegeben, von selbst einleuchtet.

Es ist in der That nicht gestattet, allen Magnetismus der Erde sich in einem Punkte concentrirt zu denken, viel weniger diesen Punkt in der Mitte der Erde anzunehmen. Es reichen also die an *einem Orte* beobachteten magnetischen Elemente als erfahrungsmäfsige Grundlage zur Berechnung des Erdmagnetismus nicht aus. Wollte man nun statt der beobachteten magnetischen Elemente eines Orts, die von *zwei Orten* der Berechnung des Erdmagnetismus zum Grunde legen, so würde über den Punkt, wo der concentrirte Magnetismus zu denken sey, keine willkürliche Annahme gemacht zu werden brauchen, wie die war, dafs dieser Punkt der Mittelpunkt der Erde sey, sondern die Rechnung

Digitized by Google

selbst würde die Lage dieses Punktes genau ergeben. Wollte man die an *vier Orten* beobachteten magnetischen Elemente der Rechnung zum Grunde legen, so würde die Lage und Beschaffenheit zweier Magnete im Innern der Erde vollständig bestimmt werden können u. s. w. Nach dem Ergebnifs der von Gaufs gemachten Anwendung der allgemeinen Theorie müfsen wenigstens die an *acht Orten* beobachteten magnetischen Elemente zum Grunde gelegt werden, um durch die Theorie die Wirkungen an der Erdoberfläche genügend darzustellen, aus denen also vier Magnete im Innern der Erde ihrer Lage und Beschaffenheit nach vollständig bestimmt werden können, welches als die geringste Zahl von Magneten im Innern der Erde anzusehen ist, aus deren Zusammenwirken die Wirkungen an der Oberfläche erklärt werden können.

Diese Erläuterungen der Anwendbarkeit des oben bewiesenen Satzes mögen genügen. Man sieht, dafs sich daraus vollständig die Regeln entwickeln lassen, wie mehrere magnetische Instrumente in einem Local am zweckmäfsigsten aufgestellt werden, und welche Correctionen anzubringen sind, um den gegenseitigen Einflufs zu eliminiren. Man sieht, wie man sich darnach von mehreren für die absoluten Messungen vorgeschriebenen Regeln Rechenschaft geben können. Man kann sich endlich dadurch eine Uebersicht von den wesentlichsten Punkten verschaffen, welche bei der Theorie des Erdmagnetismus in Betracht zu ziehen sind, und welche Schlüsse möglich sind von Beobachtungen an einzelnen Punkten der Erdoberfläche auf den magnetischen Zustand der ganzen Erde. Der Nutzen, welchen man daraus ziehen kann, sowohl zur Vorbereitung magnetischer Beobachtungen, als auch zur Vorbereitung auf das Studium der allgemeinen Theorie leuchtet daraus von selbst ein.

Digitized by Google

IV. *Methode, die relativen Maxima der Stromstärken zweier Volta'schen Ketten zu bestimmen; von J. C. Poggendorff.*

(Gelesen in der Academie am 17. Januar.)

Der Widerstand, den der Strom einer geschlossenen Volta'schen Kette zu überwinden hat, ist aus zwei Theilen zusammengesetzt, von welchen der eine als wesentlich, der andere als aufserwesentlich betrachtet werden kann. Für wesentlich kann der Widerstand in der Flüssigkeit gelten, für aufserwesentlich der in dem Schliefsdraht. Diefe Unterscheidung, obwohl nicht einwurfsfrei, rechtfertigt sich, aufser ihrem Nutzen für manche Betrachtung, durch den Umstand, dafs man den Widerstand in der Flüssigkeit wohl beliebig verringern kann, nicht aber völlig aufheben darf, wenn nicht zugleich der Strom verschwinden soll, während sich der Widerstand in dem Schliefsdraht, durch hinlängliche Kürze und Dicke desselben, so gut wie vollständig vernichten läfst, ohne dafs damit der Strom beeinträchtigt wird.

Bei einer gegebenen ungeschlossenen Kette ist auch der wesentliche Widerstand eine gegebene Gröfse, und die Stärke des Stroms, den diese Kette bei Schliefsung darbietet, hängt davon ab, wie grofs der aufserwesentliche Widerstand zum Behufe des Schliefsens genommen wird. Je gröfser er ist, desto kleiner wird die Stromstärke, und so umgekehrt. Bei einem unendlich grofsen Werth dieses Widerstands sinkt die Stromstärke auf Null herab; bei einem unendlich kleinen Werth desselben steigt sie auf eine Gröfse, welche durch die elektromotorische Kraft und den wesentlichen Theil des Widerstands der Kette bedingt ist. Diese Gröfse ist, für eine gegebene Kette, das Maximum der Stromstärke.

Bezeichnet k die elektromotorische Kraft der Kette,

Digitized by Google

r den wesentlichen oder constanten Theil ihres Widerstands, w den aufserwesentlichen oder variablen Theil desselben, so ist die Stromstärke i bekanntlich:

$$i = \frac{k}{r+w},$$

und das Maximum m derselben

$$m = \frac{k}{r}.$$

Diesem Maximum kann man sich auf zweierlei Weisen beliebig nähern, entweder dadurch, dafs man bei der einfachen Kette den Schliefsdraht sehr kurz und dick macht, also w geradezu, wenigstens annähernd, Null macht, oder dadurch, dafs man aus einer sehr grofsen Zahl solcher Ketten eine Batterie erbaut. In letzterem Fall ist, wenn n die Anzahl dieser Ketten bezeichnet, der Ausdruck für die Stromstärke:

$$I = \frac{nk}{nr+w},$$

welcher mit dem für m zusammenfällt, wenn n sehr grofs ist.

Das Verhältnifs der Stromstärken zweier Ketten von verschiedener Beschaffenheit wird durch die Elemente dieser Ketten bedingt. Haben k', r', w', i', dieselbe Bedeutung bei der zweiten Kette, wie k, r, w, i bei der ersten, so ist das Verhältnifs ihrer Stromstärken im Allgemeinen:

$$\frac{i}{i'} = \frac{k}{k'} \cdot \frac{r'+w'}{r+w}.$$

Dies Verhältnifs ist also verschieden nach den Werthen von w' und w, selbst, was oft übersehen ist, in dem Fall, dafs w' und w einander gleich sind.

Beschränkt man sich auf den einfachen Fall, dafs $w' = w$, und läfst w von 0 bis ∞ variiren, so wird ersichtlich, dafs das erwähnte Verhältnifs zwischen zwei Gränzen eingeschlossen ist, deren Werthe sind:

$$\frac{k}{k'} \cdot \frac{r'}{r} \text{ und } \frac{k}{k'}.$$

Digitized by Google

Der erste Gränzwerth ist das Verhältnifs der Strom-Maxima, das letztere das der elektromotorischen Kräfte. Das Verhältnifs dieser beiden Werthe stellt das umgekehrte der wesentlichen Widerstände der Ketten dar.

Die Kenntnifs dieser Gränzwerthe des Verhältnisses der Stromstärken zweier Volta'schen Ketten ist in mancher Beziehung wichtig und interessant. Namentlich gilt diefs von dem ersteren Werth, dem Verhältnifs der Strom-Maxima. Dasselbe ist nämlich zugleich das Verhältnifs derjenigen Stromstärken zweier Volta'schen Ketten, bei welcher mit ihnen die gröfste Nutzwirkung erzielt wird.

Ein Paar Beispiele mögen diefs erläutern.

Die magnetische Wirkung eines Drahts, welcher von einem elektrischen Strom durchlaufen wird, ist proportional dem Product aus der Stärke des Stroms in die Länge des Drahts [1]). In den meisten Fällen, z. B. bei Multiplicatoren, bei elektromagnetischen Maschinen und dgl., ist der Raum gegeben, der mit Draht ausgefüllt werden soll. Diefs kann nun sowohl durch einen kurzen und dicken, als durch einen langen und dünnen Draht geschehen. Es fragt sich also, bei welcher Länge und Dicke des Drahts mit einer gegebenen Voltaschen Batterie das Maximum der Wirkung erreicht werde.

Mit Beibehaltung der früheren Bezeichnungen, und wenn n die Zahl der Glieder (einfachen Ketten) der Batterie bedeutet, ist der Ausdruck für die Stromstärke der Batterie:

$$i = \frac{nk}{nr + w}.$$

Bezeichnet ferner l die Länge und s den Querschnitt des Drahts, der den Widerstand w leistet, so wie v das gegebene Volum, welches er ausfüllen soll, so hat man:

$$ls = v, \text{ und } w = \frac{l}{s}, \text{ also } w = \frac{l^2}{v}.$$

1) Abstand und Winkel bei seiner Wirkung als constant gesetzt.

Digitized by Google

Substituirt man diesen Werth von w in obiger Gleichung, so erhält man für die Intensität:

$$i=\frac{nvk}{nvr+l^2},$$

und für den Nutz-Effect il, der mit N bezeichnet seyn mag:

$$N=\frac{nvkl}{nvr+l^2}.$$

Differenzirt man letztere Gleichung in Bezug auf n und l, um die Bedingung für das Maximum von N zu finden, so ergiebt sich, dafs dasselbe statt hat, wenn

$$l^2=nvr, \text{ d. h. } w=nr,$$

oder, mit Worten, wenn der Widerstand des in die Batterie eingeschalteten Drahts, dem wesentlichen Widerstande derselben gleich ist [1]).

Substituirt man nun diesen Werth von w in dem Ausdruck für die Stromstärke der Batterie, so erhält man:

$$i=\frac{nk}{nr+nr}=\frac{k}{2r},$$

d. h. die Stromstärke der Batterie für den Fall des Maximums der Nutzwirkung ist gleich dem halben Maximum der Stromstärke einer der einfachen Ketten, aus welchen die Batterie zusammengesetzt ist.

Eine ganz ähnliche Aufgabe ist die, wo von den Metallen der Kette eine bestimmte Flächengröfse gegeben ist, und gefragt wird, wie viel Plattenpaare man daraus zu bilden habe, damit die Batterie, bei einem gewissen Abstande der Platten, und geladen mit einer gegebenen Flüssigkeit oder einem Paar gegebenen Flüssigkeiten, in einem gegebenen Voltameter das Maximum von Wasser innerhalb einer bestimmten Zeit zersetze.

1) Diefs Resultat ist schon mehrmals gegeben worden (Annalen Bd. XXXXVI S. 517; Bd. XXXXVII S. 130 und Bd. L S. 512), ohne dafs jedoch daraus der folgende einfache Schlufs gezogen wäre. Ich verdanke diese Bemerkung meinem Freunde W. Weber, der in den „Resultaten des magnetischen Vereins" für 1838 S. 112 die obige Aufgabe auch gelegentlich behandelt hat. *P.*

Digitized by Google

Da die chemische Wirkung eines elektrischen Stroms der Stärke desselben proportional geht, so ist hier der Nutz-Effect mit der Stromstärke identisch, und es kommt also nur darauf an, das Maximum der letzteren unter den angegebenen Bedingungen aufzusuchen. Man kann für diese Aufgabe die Schwächung des Stroms, welche die Einschaltung des Voltameters hervorbringt, als Folge eines von letzterem verursachten constanten Widerstandes ansehen, oder wenn man daran Anstofs nähme, da in Wahrheit durch das Voltameter zugleich der Widerstand vermehrt und die elektromotorische Kraft geschwächt wird, sich statt dieses Instruments einen Draht von constantem und etwas beträchtlichem Widerstand in die Batterie eingeschaltet denken. Zur Vereinfachung der Aufgabe kann man annehmen, dafs die beiden Metalle der Batterie eine gleiche Flächengröfse besitzen und als ebene Platten angewendet werden sollen.

Bezeichnet nun w den Widerstand des Voltameters oder Drahts, λ den Widerstand in der Flüssigkeit für den Abstand der Platten in den Zellen und für die Einheit des Querschnitts, σ die Gröfse der Platten oder des Querschnitts der Flüssigkeit, und S die Gröfse einer der beiden gleichen Gesammtflächen der Metalle, so hat man, unter Beibehaltung aller früheren Symbole, zunächst für die Stromstärke i der Batterie den allgemeinen Ausdruck:

$$i = \frac{nk}{nr + w},$$

ferner:

$$r = \frac{\lambda}{\sigma} \text{ und } \frac{S}{\sigma} = n, \text{ also } r = \frac{n\lambda}{S} = \frac{S\lambda}{\sigma^2} \quad . \quad .$$ [1])

1) Wollte man den Platten eine cylindrische Gestalt geben, und wäre h die Höhe dieser Cylinder, λ der Durchmesser der innern, A der der äufsern, so würde (den Widerstand $= 1$ gesetzt, für den Durchmesser $= 1$)

$$r = \frac{1}{2\pi} log \frac{A}{\lambda} \text{ und } n = \frac{S}{2\pi\lambda h},$$

folglich:

Digitized by Google

Dadurch erhält man entweder:

$$i = \frac{nSk}{n^2\lambda + Sw},$$

oder

$$i = \frac{\sigma Sk}{S\lambda + \sigma^2 w}.$$

Und wenn man für diese Ausdrücke von i das Maximum sucht, für ersteren in Bezug auf n, für den zweiten in Bezug auf σ, so findet man, dafs dasselbe statt hat, wenn

$$w = \frac{n^2\lambda}{S} = \frac{S\lambda}{\sigma^2} = nr,$$

also auch hier, wenn der gesammte wesentliche Widerstand dem aufserwesentlichen gleich ist.

Für den Werth des Maximums der Nutzwirkung, d. h. hier der Stromstärke, erhält man demnach auch in diesem Fall

$$i = \frac{nk}{nr + nr} = \frac{k}{2r}.$$

In beiden Fällen ist also die der gröfsten Nutzbarkeit einer Batterie entsprechende Stromstärke die Hälfte des Maximums, welches ihr Strom oder der Strom eines Plattenpaares derselben zu erreichen vermag.

Wenn also nach dem Verhältnifs der Nutzbarkeit zweier verschiedenen Batterien gefragt wird, so braucht man nur bei einem Gliede von jeder das Maximum der Stromstärke zu bestimmen. Das Verhältnifs dieser Maxima ist mit jenem Verhältnifs identisch.

Das

$$r = \frac{nh\lambda}{S} log. \frac{\lambda}{\Lambda},$$

und

$$i = \frac{nSk}{n^2 h\lambda log. \frac{\Lambda}{\lambda} + Sw},$$

wo denn S die Gesammtfläche des Metalls der inneren Cylinder vorstellte.

Digitized by Google

Das Maximum der Stromstärke einer einfachen Kette, vorausgesetzt, dafs sie eine constante sey, läfst sich ohne Schwierigkeit bestimmen. Hat man nämlich, mit Hülfe der für zweierlei Widerstände gemessenen Stromstärken, die Werthe der Gröfsen k und r nach der Ohm'schen Methode ermittelt [1]), so braucht man nur den ersteren durch den letzteren zu dividiren. Der Quotient ist das gesuchte Maximum.

Diese Methode ist untadelhaft. Wenn indefs k sehr grofs und r sehr klein ist, wie es bei einigen Ketten, z. B. der Bunsen'schen oder der Grove'schen, wirklich der Fall ist, so übt ein geringer Fehler in der Bestimmung von r einen sehr beträchtlichen Einfluſs auf den Werth des Maximums aus. Die Messung mufs also sehr genau seyn, wenn das Resultat Zutrauen verdienen soll.

Auf diese Weise ist übrigens eine absolute Bestimmung der Strom-Maxima verschiedener Volta'schen Ketten möglich. In der Regel wird aber schon die Kenntnifs des Verhältnisses derselben genügen, und in manchen Fällen möchte nicht mehr erforderlich seyn, als zu wissen, welches von zwei oder mehren Maximis das gröfsere sey.

In solchen Fällen kann man sich einer Methode bedienen, die zwar nur ein annäherndes Resultat gewährt, allein den Vorzug hat, diefs Resultat augenfällig zu machen. Diese Methode besteht darin, dafs man die beiden zu prüfenden Ketten in entgegengesetztem Sinn mit einem Doppel-Galvanometer verbindet, dessen Drähte einen möglichst kleinen Widerstand darbieten. Der Ausschlag der Magnetnadel zeigt dann sogleich, welche der Ketten bei diesem sehr kleinen Widerstande die gröfsere Stromstärke entfaltet.

Um den Widerstand in dem Galvanometer vernachlässigen zu können, müssen die Drähte desselben, aufser

1) S. Ann. Bd. LIV S. 164.

Digitized by Google

von einer gut leitenden Substanz, auch möglichst kurz und dick seyn. Zu kurz und dick dürfen sie aber nicht genommen werden; denn sind sie kurz, so bleibt man mit den Ketten, deren Körper so gut wie deren Schliefsdrabt auf die Magnetnadel wirkt, nicht hinlänglich von dieser entfernt; und sind sie zu dick, so verlieren sie an der erforderlichen Biegsamkeit. Selbst bei derjenigen Länge und Dicke der Drähte, bei welchen diese Nachtheile nur in mäfsigem Grade hervortreten, stellt sich noch ein Uebelstand ein, der den Vergleich sehr erschwert. Die Drähte erhitzen sich nämlich leicht so stark, dafs man sie nur mit der Zange anfassen kann, wenn die Ketten kräftiger Art sind. Dabei oxydiren sie sich stark (es sey denn, man nehme sie aus Silber oder Gold, was wohl selten der Fall seyn möchte) und man ist daher genöthigt, bei jeder Schliefsung der Kette, das Ende der Drähte blank zu feilen, um einen sicheren Contact zu haben. Ueberdiefs ist es sehr schwierig, kurze und dicke Drähte so an die Platten zu befestigen, dafs die ursprüngliche und nothwendige Gleichheit ihrer Länge nicht gestört wird. Alle diese Nachtheile, welche ich bei dem Vergleich einer Grove'schen Kette mit einer Bunsen'schen in hinreichendem Maafse erfahren habe, machen die eben erwähnte Methode, abgesehen davon, dafs sie so wenig leistet, nicht sehr empfehlenswerth.

Unter diesen Umständen scheint es mir nützlich, ein Verfahren zu beschreiben, welches frei ist von den eben gerügten Mängeln, und schon aus dem Grunde Beachtung verdient, als es einen abermaligen Beweis davon ablegt, wie genau die aus dem Ohm'schen Gesetze hergeleiteten Folgerungen von der Erfahrung bestätigt werden.

Das Verfahren gründet sich auf die in einer früheren Abhandlung von mir aufgestellten Formeln [1]), namentlich auf die:

1) S. Ann. Bd. LIV S. 179.

Digitized by Google

$$I = \frac{1}{sr}\left\{\frac{k'}{r'} + \frac{k''}{r''}\right\},$$

welche die Stromstärke I in dem Schliefsdraht eines Systems von zwei nach dem Princip der einfachen Kette verbundenen Ketten ausdrückt.

Diese Formel enthält, wie man sieht, die Ausdrücke für die Strom-Maxima $\frac{k'}{r'}$ und $\frac{k''}{r''}$ der beiden mit einander verbundenen Ketten, und zwar für den Fall, dafs sie, das System als zusammengesetzte Ketten betrachtet, gleiche Richtung haben. Diesen Fall stellt Fig. 8 Taf. II vor.

Denkt man sich die Ketten in umgekehrter Richtung verbunden, so mufs man einer der elektromotorischen Kräfte, z. B. k'', das Minus-Zeichen geben, und geschieht dieses, so wird die Formel:

$$I_1 = \frac{1}{sr}\left\{\frac{k'}{r'} - \frac{k''}{r''}\right\}.$$

Dieser Fall ist in Fig. 9 Taf. II vorgestellt. In beiden Figuren sind durch Pfeile die Richtungen der partiellen Ströme angegeben, welche die beiden Ketten in den Drähten *a*, *b*, *c* zu erregen trachten. Die Pfeile links von den Buchstaben gehören der linken Kette an, die rechts von den Buchstaben der rechten. In dem Drahte *b* findet die Stromstärke statt, welche durch die beiden oben gegebenen Formeln ausgedrückt ist; man sieht, dafs die partiellen Ströme im ersteren Fall gleiche, im letzteren entgegengesetzte Richtung haben.

Wenn man die obenstehenden Formeln erstlich addirt, dann die zweite von der ersten subtrahirt, und nun die Summe durch die Differenz dividirt, so verschwinden aus dem Quotienten die Gröfsen r (der Widerstand des Drahtes *b*) und s (die Summe aller reciproken Widerstände) und man erhält, wenn Kürze halber die Maxima der Stromstärken mit m' und m'' bezeichnet werden:

Digitized by Google

$$\frac{I+I_1}{I-I_1}=\frac{m'}{m''}.$$

Diese Formel begründet nun das neue Verfahren, das Verhältnifs der Strom-Maxima zweier Volta'schen Ketten zu bestimmen. Es erfordert, wie zu ersehen, von experimenteller Seite weiter nichts, als dafs man die Stromstärke in dem Drahte *b* für die beiden angegebenen Verbindungsweisen der Ketten messe.

Das Verfahren ist also sehr einfach: man hat nur zwei Messungen zu machen, während man, wenn man jenes Verhältnifs aus den Elementen beider Ketten berechnen will, deren vier zu machen hat. Sorgfältig ausgeführt, gewährt es auch ein befriedigendes Resultat, doch müssen dabei verschiedene Bedingungen wohl berücksichtigt werden.

So ist zuvörderst einzusehen, dafs in den Widerständen r' und r'' die der Drähte *a* und *c* mit enthalten sind. Soll also das gefundene Verhältnifs der Maxima das wahre seyn, so müssen diese Drähte einen möglichst kleinen, ganz verschwindenden Widerstand leisten. Es ist daher erforderlich, dafs man statt dieser Drähte kurze und dicke Stäbe, oder besser dicke, breite und kurze Bügel nehme [1]). Diefs läfst sich ohne Schwierigkeit ausführen, da man die Angriffspunkte der Platten oder Cylinder-Ketten in Wirklichkeit nicht hinter einander zu stellen braucht, wie in der Figur angedeutet ist, sondern neben einander stellen kann, in Form eines Qua-

1) Bemerkenswerth ist, dafs in diesen Bügeln die Ströme nicht das Maximum ihrer Intensität besitzen, wie aus den Formeln

$$I'=\frac{1}{sr'}\left\{\frac{k'(sr'-1)}{r'}-\frac{k''}{r''}\right\}$$

$$I''=\frac{1}{sr''}\left\{\frac{k''(sr''-1)}{r''}-\frac{k'}{r'}\right\},$$

welche (S. Ann. Bd. LIV S. 179) die Stärke dieser Ströme vorstellen, hervorgeht, dennoch aber durch das angegebene Verfahren die Maxima gefunden werden. Nur wenn $r=o$, wird $I'=m'$, und $I''=m''$, so wie $I=m'\pm m''$.

Digitized by Google

drats, und so dicht zusammen, wie es die Dimensionen der Ketten nur gestatten.

Der Widerstand des Drahts *b* ist dann gleichgültig; man kann daher diesen Draht beliebig lang und dick nehmen, und sich somit vollständig vor jeder Erhitzung desselben und vor jeder Einwirkung des Körpers der Ketten auf die Magnetnadel sicher stellen.

Vorzüglich beachtenswerth bei Anwendung der eben beschriebenen Methode ist eine Erscheinung, deren ich schon in meiner früheren Abhandlung gelegentlich erwähnte und die ich jetzt näher untersucht habe, doch noch nicht so vollständig, wie sie es verdient.

Die Methode ist natürlich nur auf constante Ketten anwendbar, bei denen überhaupt nur messende Versuche mit Genauigkeit anzustellen sind.

Hat man zwei solche Ketten von gehöriger Beschaffenheit, aber ungleicher elektromotorischer Kraft, und verbindet sie nach dem Princip der Säule *in gleicher Richtung* mit einander, so liefern sie einen sehr constanten Strom, dessen elektromotorische Kraft gleich ist der Summe der elektromotorischen Kräfte beider Ketten. Die Erfahrung stimmt hier wirklich bewundernswerth mit der Theorie, wie ich dies in meiner früheren Abhandlung an einem Beispiele gezeigt [1]), und auch in vielen anderen nicht angeführten bestätigt gefunden habe.

Anders verhält es sich aber, wenn man die Ketten in *entgegengesetzter Richtung* mit einander verknüpft. Wenn sie auch einzeln oder in der eben genannten Combination einen sehr constanten Strom lieferten, so geben sie doch nun einen veränderlichen, mehr oder weniger stark abnehmenden; und wenn man zuletzt, nachdem die Abnahme nicht mehr beträchtlich ist, die elektromotorische Kraft dieser Combination nach der Ohm'schen Methode bestimmt, so findet man sie stets kleiner als die Differenz der elektromotorischen Kräfte beider Ket-

1) S. Ann. Bd. LIV S. 174.

Digitized by Google

ten, also kleiner als sie nach der Theorie seyn sollte. Ein Paar Beispiele mögen dieſs näher belegen.

Zu dem ersten diente eine Grove'sche und eine Daniell'sche Kette, die einzeln und entgegengesetzt combinirt auf ihre Elemente untersucht wurden:

Aufserwesentl. Widerstand.	Stromstärke.	Wesentlicher Widerstand.	Elektromotor. Kraft.
Grove.			
26,27	*sin* 50° 5′	5,274	24,194
36,27	- 35 37		
Daniell.			
26,27	*sin* 19° 46′	15,260	14,045
36,27	- 15 49		
		Unterschied	10,149
Grove — Daniell.			
16,27	*sin* 10° 24′	29,907	8,336
26,27	- 8 32		
Nach fünf Minuten.			
16,27	*sin* 10° 18′	25,208	7,416
26,27	- 8 17		

Zum zweiten Vergleich nahm ich eine Grove'sche und eine gewöhnliche Zink-Kupfer-Kette, geladen mit verdünnter Schwefelsäure, die ein Zehntel ihres Gewichts an concentrirter Säure enthielt.

Grove'sche Kette.			
26,27	*sin* 47° 23′	5,95	23,712
36,27	- 34 10		

Zink (amalg.)-Kupfer-Kette, nach der Compensationsmethode (Ann. Bd. LIV. S. 186).

$r = 48{,}93$ $\sin\alpha = 16° 5'$ $r \sin\alpha = 13{,}556$

Unterschied 10,156

Grove — (Zink-Kupfer), nach der Ohm'schen Methode.

16,27	*sin* 13° 9′	17,37	7,652
26,27	- 10 6		

Digitized by Google

Aufserwesentl. Widerstand.	Stromstärke.	Wesentlicher Widerstand.	Elektromotor. Kraft.
Nach 16 Minuten.			
16,27	*sin* 16° 11′	17,29	9,355
26,27	- 12 24		

In beiden Fällen besafs also das aus den Ketten gebildete System eine elektromotorische Kraft, die geringer war als der Unterschied der Kräfte dieser Ketten; nur war die Kraft im ersten Fall eine mit der Zeit abnehmende, im zweiten eine zunehmende.

Vorausgesetzt, die Kraft der stärkeren Kette habe sich in der Combination nicht geändert, — und davon glaube ich directe Beweise zu besitzen — so geht aus obigen Messungen das in gewisser Beziehung recht merkwürdige Resultat hervor, dafs wenn zwei Volta'sche Ketten von ungleicher Kraft in entgegengesetzter Richtung verknüpft werden, die schwächere von ihnen, diejenige, deren Strom von der andern überwältigt wird, in dieser Verknüpfung, also während sie unterliegt, eine *gröfsere* Kraft entwickelt, als für sich oder bei Verknüpfung mit der andern Kette in gleichem Sinne [1]).

Sehr wahrscheinlich ist dieses Resultat die Folge einer sogenannten Polarisation der schwächeren Kette oder eines von der stärkeren Kette erzeugten Gegenstroms, welcher also in gleichem Sinne mit dem Strom der schwächeren Kette wirkt. Wenigstens ist einzusehen, dafs eine solche Polarisation stattfinden kann, selbst im Fall die schwächere Kette, für sich wirkend, eine constante ist. Ist diese z. B. eine Daniell'sche, wie im ersten der vorhergehenden Beispiele, so mufs sich, wenn ihr Strom von der stärkeren Kette überwältigt, umgekehrt wird, das Kupfer desselben oxydiren [2]),

1) In meiner früheren Abhandlung (Ann. Bd. LIV S. 174) habe ich die Sache gerade umgekehrt dargestellt. Das war ein Irrthum.

2) Dem am Kupfer sich bildenden und in der Kupfervitriollösung sich nicht lösenden Oxyd hat man, wenn auch nicht ganz, doch gewifs

Digitized by Google

und am Zink Wasserstoff entwickeln. Die Bedingungen zu der ursprünglichen Constanz ihres Stroms sind also aufgehoben und dafür andere eingetreten, die denen bei inconstanten Ketten stattfindenden ganz analog sind [1]).

Eine Bestätigung dieser Ansicht, die übrigens der Erscheinung noch manches Räthselhafte läfst, sehe ich in dem Umstand, dafs wenn man als schwächere Kette der Combination eine solche nimmt, die, wenn auch für sich, einen constanten Strom liefernd, doch, nach der Umkehrung ihres Stroms, zufolge der Natur ihrer Bestandtheile, weit empfänglicher für die Polarisation seyn mufs, als die beiden vorher angewandten, alsdann auch die erwähnte Erscheinung im verstärkten Maafse hervortritt.

Diefs war z. B. der Fall, als ich eine Kette aus Eisen, in Schwefelsäure, und Platin, in Salpetersäure, nahm und sie in entgegengesetzter Richtung mit einer gewöhnlichen Grove'schen verband. Diese Eisen-Platin-Kette lieferte für sich einen eben so constanten Strom, als die (Grove'sche) Zink-Platin-Kette; das aus beiden gebildete System aber zeigte in seiner Stromstärke eine so wunderliche Anomalie, dafs sich aus den Messungen gar kein Resultat hinsichtlich der elektromotorischen Kraft herleiten liefs. Zur Erläuterung der Sache will ich hier die Messungen hersetzen:

zu bedeutendem Theil, die Zunahme des Widerstands bei dem aus der Grove'schen und Daniell'schen Kette gebildeten System zuzuschreiben. Der wesentliche Widerstand des Systems hätte nur 5,274 + 15,260 = 20,534 betragen sollen; er betrug aber, wie man sieht, 29,907, und später 25,208.

1) Es ist keine neue Erfahrung, dafs die Stromstärke einer Kette sich erhöht zeigt, wenn man einen kräftigeren Strom eine Zeitlang in umgekehrter Richtung durch sie hingetrieben hat. Man hat diese Thatsache indefs bisher nur an Strömen beobachtet, die durch die Polarisation bereits mehr oder weniger geschwächt waren, und es wurde daher angenommen, die Durchleitung jenes entgegengesetzten Stroms hebe diese Polarisation auf und führe die Stromstärke auf ihre nor-

Digitized by Google

Zeit.	Aufserwesentl. Widerstand.	Stromstärke.	Wesentl. Widerstand.	Elektromotor. Kraft.
		Zink-Platin-Kette.		
10h 15′	26,27	*sin* 48° 13′		
17	36,27	- 34 38		
19	26,27	- 48 15	5,593	23,774
22	36,27	- 34 36		
		Eisen-Platin-Kette.		
33′	26,27	*sin* 27° 48′		
36	36,27	- 20 49		
40	26,27	- 27 44	5,940	14,989
43	36,27	- 20 48		
		(Zink-Platin) — (Eisen-Platin).		
48′	26,27	*sin* 9° 10′		
49	26,27	- 8 52		
50	26,27	- 7 17		
57	16,27	- 6 42		
58	16,27	- 6 22		
11h 0	26,27	- 5 29		
2	16,27	- 5 56		
		Eisen-Platin.		
6′	26,27	*sin* 28° 1′		
9	36,27	- 21 0		
10	26,27	- 27 59	6,165	15,219
12	36,27	- 21 1		

Das anomale Verhalten des Stroms der beiden entgegengesetzt verbundenen Ketten liegt am Tage; man sieht, er war nicht nur im Allgemeinen abnehmend, sondern nahm auch ab, wo er, bei Verringerung des aufserwesentlichen Widerstands, hätte zunehmen sollen, oder

male Gröfse zurück. Bei obigen Versuchen besafs aber der Strom, der überwältigt wurde, seine normale Stärke, und seine elektromotorische Kraft wurde darüber hinaus verstärkt.

Digitized by Google

wo er hiebei zunahm, wie in den letzten Versuchen, nahm er doch nicht so stark zu, als es hätte geschehen müssen: deutliche Beweise von den grofsen Veränderungen seiner beiden Elemente (elektromotorische Kraft und Widerstand). Trotz alle dem zeigte die Eisen-Platin-Kette, nach aufgehobener Combination wiederum für sich geprüft, so ziemlich wieder die frühere Beschaffenheit.

Die eben beschriebene Erscheinung, die ich als eine Störung des Ohm'schen Gesetzes etwas näher aus einandersetzen zu müssen glaubte, findet nun auch statt bei denjenigen Combinationen, die man mit zwei Ketten zum Behufe der Bestimmung des Verhältnisses ihrer Strom-Maxima vornehmen mufs. Sie scheint hier zwar durch die Gegenwart des Drahtes *b* etwas abgeändert zu werden, macht aber doch gewisse Vorsicht und Beschränkung nothwendig.

So zunächst ist wohl einleuchtend, dafs die Methode nicht anwendbar ist, wenn die schwächere der beiden verglichenen Ketten, nach der Umkehrung ihres Stroms, der Polarisation in bedeutendem Grade unterliegt. Es mufs also die schwächere Kette aus Metallen gebildet seyn, die relativ leicht oxydirbar sind, damit sie, nach Umkehrung des Stroms, von den Flüssigkeiten der Kette angegriffen werden können; namentlich möchte es gut seyn, dafs das positive Metall der Kette, an welchem sich nach Umkehrung des Stroms der Wasserstoff entwickelt, kein anderes als Zink sey und in einer sauren Flüssigkeit stehe, damit durch den chemischen Angriff dieser auf das Metall die Oberfläche desselben stets erneut und somit vor der Polarisation, wenn auch nicht ganz, doch wenigstens gröfstentheils geschützt werde.

Dann stellt es sich zweitens als eine nothwendige Vorsichtsmafsregel heraus, dafs man die beiden zu prüfenden Ketten nicht länger in der angegebenen Combination erhalte, als eben zu den Messungen erforderlich ist.

Digitized by Google

Wenn man diese beiden Punkte beachtet, kann man durch die beschriebene Methode recht befriedigende Resultate erlangen. Zum Belege dessen, will ich hier drei Vergleiche zwischen einer Grove'schen und einer Daniell'schen Kette im Detail mittheilen. Zuvörderst bestimmte ich, nach der Ohm'schen Methode, die Elemente dieser beiden Ketten und berechnete daraus das Verhältnifs der Maxima ihrer Stromstärken; dann bestimmte ich diefs Verhältnifs direct nach der angegebenen Methode, und verglich das Resultat mit dem berechneten. Welcher Grad von Uebereinstimmung erreicht wurde, wird aus Folgendem erhellen:

Erster Vergleich.

Grove'sche Kette.

$w=26{,}27$; $i=\sin 50^\circ\ 5'$
$w=36{,}27$; $i=\sin 35\ 37$
$\Big\}\ r'=5{,}274$; $k'=24{,}194$

Daniell'sche Kette.

$w=26{,}27$; $i=\sin 19^\circ 46'$
$w=36{,}27$; $i=\sin 15\ 49$
$\Big\}\ r''=15{,}260$; $k''=14{,}045$

also:

$$\frac{m'}{m''}=\frac{k'\cdot r''}{k''\cdot r'}=4{,}984$$

Directe Messung.

$w=26{,}27$; $m'+m''=\sin 46^\circ\ 4'$
$w=26{,}27$; $m'-m''=\sin 28\ 53$
$\Big\}\ \ldots\ldots\ldots\ \frac{m'}{m''}=5{,}074$

Zweiter Vergleich.

(Fünf Tage darauf an frisch construirten Ketten.)

Grove'sche Kette.

$w=26{,}27$; $i=\sin 47^\circ 29'$
$w=36{,}27$; $i=\sin 34\ 5$
$\Big\}\ r'=5{,}448$; $k'=23{,}379$

Daniell'sche Kette.

$w=26{,}27$; $i=\sin 18^\circ 45'$
$w=36{,}27$; $i=\sin 15\ 8$
$\Big\}\ r''=16{,}972$; $k''=13{,}900$

Digitized by Google

also:

$$\frac{m'}{m''}=\frac{k'}{k''}\cdot\frac{r''}{r'}=5{,}239$$

Directe Messung.

$$\left.\begin{array}{l} w=26{,}27\,;\ m'+m''=\sin 46^\circ\ 1' \\ w=26{,}27\,;\ m'-m''=\sin 30\ \ 7 \end{array}\right\} \cdots\cdots\cdots \frac{m'}{m''}=5{,}608$$

Dritter Vergleich.

(An denselben Ketten, nachdem sie eine Vierstelstunde in der zur Bestimmung von $m'-m''$ erforderlichen Combination erhalten worden waren.)

$$\left.\begin{array}{l} w=26{,}27\,;\ m'-m''=\sin 28^\circ\ 2' \\ w=26{,}27\,;\ m'+m''=\sin 45\ \ 36 \end{array}\right\} \cdots\cdots\cdots \frac{m'}{m''}=4845$$

Daniell'sche Kette.

$$\left.\begin{array}{l} w=26{,}27\,;\ i=\sin 20^\circ 17' \\ w=36{,}27\,;\ i=\sin 16\ \ 9 \end{array}\right\} r''=14{,}330\,;\ k''=14{,}075$$

Grove'sche Kette.

$$\left.\begin{array}{l} w=26{,}27\,;\ i=\sin 46^\circ 57' \\ w=36{,}27\,;\ i=\sin 33^\circ 46 \end{array}\right\} r'=5{,}503\,;\ k'=23{,}218$$

also:

$$\frac{m'}{m''}=\frac{k'}{k''}\cdot\frac{r''}{r'}=4{,}296$$

Das erste Resultat gewährte eine gröfsere Uebereinstimmung als man im Allgemeinen erwarten darf. Die letzten lassen dagegen Einiges zu wünschen übrig; dennoch glaubte ich sie anführen zu müssen, um zugleich zu zeigen, in welchem Grade die längere Unterhaltung der zur Bestimmung des Maxima-Verhältnisses erforderlichen Combinationen abändernd auf die Ketten einwirkt. Es leidet keinen Zweifel, dafs das zuletzt gefundene Verhältnifs nicht das der ursprünglichen Maxima war; allein man sieht doch, dafs man nach beiden Methoden ungefähr denselben Zahlenwerth erhält, und in sofern giebt selbst dieses Resultat eine Bestätigung der allgemeinen Richtigkeit der Principien, welche der beschriebenen Methode zum Grunde gelegt sind.

Digitized by Google

Eine solche Uebereinstimmung gewähren übrigens nur Ketten von der Art wie die Daniell'sche. Als ich die erwähnte Eisen-Platin-Kettte, combinirt mit einer Grove'schen zur Bestimmung des Verhältnisses der Maxima anwenden wollte, zeigte der Strom, beim Versuch die Differenz $m' - m''$ zu messen, eine solche Anomalie, dafs an keine Messung zu denken war. Die Nadel der Sinusbussole bekam fortwährend starke Stöfse, bald von der Rechten, bald von der Linken, und unter diesen Stöfsen und Sprüngen wuchs die mittlere Ablenkung so, dafs sie am Ende drei Mal so grofs war als anfangs. Um das Sonderbare dieser Erscheinung noch zu erhöhen, zeigte sie sich nur das erste Mal bei der Combination zur Bestimmung von $m' - m''$; bei der nachfolgenden von $m' + m''$ und einer zweiten von $m' - m''$ war die Nadel ruhig; aber jetzt erreichte die Ablenkung nur etwa ein Drittel von der Gröfse, welche sie beim früheren Versuche zuletzt erlangt hatte. Bei der Daniell'schen Kette war nichts Aehnliches zu beobachten. Zwar zeigte der Strom bei der Combination $m' - m''$ einen abnehmenden, und bei $m' + m''$ einen zunehmenden Gang; aber Ab- und Zunahme geschahen ruhig und langsam genug, um eine sichere Ablesung machen zu können.

Schliefslich will ich noch erwähnen, dafs wenn es sich blofs darum handelt, zu erfahren, welches der Strom-Maxima zweier Ketten das gröfsere sey, man nur diese Ketten wie Fig. 9 Taf. II zu combiniren und in den Draht *b* ein gewöhnliches Galvanometer einzuschalten braucht. Wenn die beiden Strom-Maxima nicht gerade einander gleich sind, was wohl höchst selten der Fall seyn dürfte, wird die Nadel eine Ablenkung erleiden, und um nun zu wissen, von welchem Maximum diese Ablenkung herrühre, ist nur nöthig, einen der beiden andern Drähte, z. B. *a*, abzulösen. Bleibt dann noch die Ablenkung von gleicher Art, so hatte die Kette links das Uebergewicht; im entgegengesetzten Fall gilt diefs

Digitized by Google

von der Kette rechts. Die in der Figur durch Pfeile angedeuteten partiellen Ströme werden diefs näher erläutern.

V. *Erscheinung beim Ueberspringen galvanischer Funken.*

Mit seiner mächtigen Daniell'schen Batterie von 160 Zellen, deren wir noch im letzten Heft S. 514 gedachten, hat Hr. Walker, zu Kennington, folgenden Versuch angestellt. Er legt die Poldrähte über Kreuz, doch so, dafs sie sich nicht berühren, sondern noch einen kleinen Zwischenraum zwischen sie lassen. Sogleich geht ein glänzender Lichtstrom continuirlich durch die dünne Luftschicht und dabei zeigt sich die auffallende Erscheinung, dafs der positive Draht von dem Kreuzpunkt ab bis zu seinem freien Ende rothglühend wird, in dem Grade, dafs er erweicht und sich umbiegt (S. Fig. 10 Taf. II), während der negative Draht verhältnifsmäfsig kalt bleibt. Mehrmalige Wiederholungen dieses Versuchs unter Vertauschung der Drähte gaben immer dasselbe Resultat. Er bestätigte sich auch, als die Enden der Drähte in Näpfe mit destillirtem Wasser und darin gestellten Thermometern getaucht wurde. Das Wasser, welches das Ende des positiven Drahts enthielt, zeigte immer eine höhere Temperatur als das andere. (*Transact. of the Lond. electr. Soc. p.* 65 *et* 71. —)

Digitized by Google

VI. *Ueber die bromsauren Salze; von Carl Rammelsberg.*

(Der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin vorgelegt.)

Zweite Abhandlung.

(Fortsetzung der ersten, in diesen Annalen Bd. LII S. 79.)

Bromsaures Lithion.

Dieſs durch Auflösen von kohlensaurem Lithion in Bromsäure leicht darstellbare Salz ist durch seine grofse Neigung, zu zerflieſsen, ausgezeichnet. Ueber Schwefelsäure kann man es aus einer syrupdicken Auflösung in langen nadelförmigen Krystrallen erhalten, welche bei längerem Aufbewahren unter der Evaporationsglocke verwittern.

Bromsaure Thonerde.

Die Auflösung dieses Salzes, auf directem Wege bereitet, giebt beim Abdampfen über Schwefelsäure zuletzt eine zähe, klare Masse, ohne Zeichen von Krystallisation, welche an der Luft durch Wasseranziehung bald dünnflüssig wird.

Bromsaures Ceroxydul.

Schwefelsaures Ceroxydul, welches von einem Lanthangehalt befreit war, wurde in Form einer gesättigten heifsen Auflösung mit einer eben solchen von bromsaurem Baryt gefällt. Die über Schwefelsäure verdunstete Flüssigkeit schofs zuletzt in farblosen, an manchen Stellen gelblichen blättrigen und strahligen Krystallen an, welche bei längerem Stehen über der Säure nicht verwitterten.

Digitized by Google

Zur Analyse wurden 0,983 Grm. durch Erhitzen mit Schwefelsäure zerlegt. Das so erhaltene schwefelsaure Ceroxydul betrug 0,413. Da Mosander seine Untersuchung über das reine Cerium noch nicht bekannt gemacht hat, so sah ich mich bei dieser Gelegenheit veranlafst, die Zusammensetzung des schwefelsauren Salzes, wenn auch nur annähernd, zu bestimmen. Jene 0,413 wurden in Waeser und etwas Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und mit Kali kochend gefällt. Der Niederschlag lieferte 0,244 geglühtes Ceroxyd. Das mit Chlorwasserstoffsäure übersättigte Filtrat gab mittelst Chlorbaryum 0,513 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,176328 Schwefelsäure.

Legt man nun diese letztern zum Grunde, und nimmt das Fehlende für Ceroxydul, so erhalten 100 Theile des schwefelsauren Salzes:

Schwefelsäure	42,694
Ceroxydul	57,306
	100

wenig abweichend von der bisher angenommenen Zusammensetzung (42, 62 Schwefelsäure, 57, 38 Ceroxydul). Da der Sauerstoffgehalt in 42,694 Schwefelsäure 25,556 ausmacht, so müssen in 57,306 Ceroxydul 8,518 Sauerstoff enthalten seyn, welche 14,86 Proc. betragen. Die durch den Versuch gefundene Menge Ceroyd war 59,08 Proc. des schwefelsauren Salzes, während sie nach dem oben Angeführten 61,56 seyn sollte, was beweist, dafs der Versuch nicht ganz genau ist. Wenden wir ihn indessen für den vorliegenden Fall an, so ist für die Zusammensetzung des bromsauren Salzes:

	Gefunden.	Berechnet.
Ceroxydul	24,08	23,81
Bromsäure		52,31
Wasser		23,88
		100,

wo-

Digitized by Google

wobei die Rechnung nach der Formel $\dot{Ce}\ddot{\dot{B}}r + 6\dot{H}$ geführt ist.

Das bromsaure Ceroxydul ist in Wasser leicht auflöslich. Beim Erhitzen hinterläfst es Ceroxyd.

Bromsaures Lanthanoxyd.

Das hierzu benutzte Lanthanoxyd war durch Digestion des Gemenges von Cer- und Lanthanoxyd mit verdünnter Salpetersäure dargestellt, und wurde nach der Fällung durch Kali von Neuem geglüht, und mit der Säure behandelt, um etwas Ceroxyd, welches sich anfangs mit auflöst, davon abzuscheiden. Es wurde in schwefelsaures Salz verwandelt, und dieses mit bromsaurem Baryt zerlegt. Die durch Verdunsten über Schwefelsäure gewonnenen Krystalle zeichneten sich durch eine schwach amethystrothe Färbung aus, wie sie auch dem schwefelsauren Salze zukommt, und obgleich sie für eine genauere Bestimmung zu undeutlich waren, so unterschieden sie sich doch im Ansehen von denen des bromsauren Ceroxyduls.

1,675 Grm. wurden mit Schwefelsäure zerlegt, und gaben 0,7 eines röthlichweifsen Rückstandes von schwefelsaurem Lanthanoxyd. Dieser, in Wasser gelöst, und mit Chlorbaryum gefällt, lieferte 0,883 schwefelsauren Baryt, =0,3035 Schwefelsäure. Nimmt man das Fehlende für Lanthanoxyd, so besteht diefs Salz aus:

		Sauerstoff.
Schwefelsäure	43,358	25,95
Lanthanoxyd	56,642	
	100.	

Wenn nun der Sauerstoff des Lanthanoxyds $\frac{25,95}{3}=8,65$ ist, so enthält es 15,27 Proc. desselben, und das Atomgewicht des Lanthans ist alsdann, wenn sein Oxyd $=\dot{La}$

Digitized by Google

ist, =554,88, während das des Ceriums nach den zuvor gegebenen Bestimmungen =572,8 seyn würde.

Der Bestimmung der Schwefelsäure zufolge enthalten nun 1,675 des bromsauren Salzes 0,3965 Lanthanoxyd, oder 23,67 Proc. Diefs entspricht sehr gut einer Zusammensetzung gemäfs der Formel $\dot{La}\ddot{Br}+6\dot{H}$, welche bei der Berechnung liefert:

Lanthanoyd	23,32
Bromsäure	52,64
Wasser	24,04
	100.

Es ist zu bedauern, dafs die Formen dieses und des Ceroxydulsalzes, die gleiche Zusammensetzung haben, nicht deutlich genug sind, um über ihre Isomorphie etwas zu entscheiden.

Das bromsaure Lanthanoxyd verliert sein Krystallwasser zum gröfsten Theil schon bei 100°, denn in einem Versuche betrug der Verlust nach anhaltendem Erwärmen im Wasserbade 18,08 Proc.; er steigerte sich bei 160° bis zu 20,38 Proc. Doch ist der ganze Wassergehalt auf diese Art nicht gut zu bestimmen, da das Salz sich sehr bald mit Heftigkeit zersetzt, wobei unter Entwickelung von Brom und Sauerstoffgas einzelne Theile als feiner Staub mit fortgerissen werden, und ein sehr voluminöses, weifses Pulver hinterbleibt, dessen Menge zu 23,74 Proc. gefunden wurde. Es ist ein Gemenge von Bromlanthan und Lanthanoxyd, und die Fällung des Broms aus der salpetersauren Auflösung durch salpetersaures Silberoxyd zeigte, dafs dieser Rückstand 29,36 Proc. seines Gewichts an Brom enthält, welche 46,06 Proc. Bromlanthan entsprachen.

Bromsaures Manganoxydul.

Dieses Salz hat eine sehr vorübergehende Existenz, denn wenige Augenblick nach seiner Bildung zerlegt sich

Digitized by Google

die Auflösung schon, und während Brom frei wird, scheidet sich ein schwarzes Manganoxyd ab, so dafs nach kurzer Zeit gar kein Mangan mehr aufgelöst ist.

Um die Zusammensetzung dieses Oxyds näher kennen zu lernen, wurden 0,833 davon bis zu 200° erwärmt, wobei sie 0,052 = 6,24 Proc. an Wasser verloren. Der Rest wurde anhaltend geglüht, und verwandelte sich dadurch in 0,706 Manganoxydoxydul, was dadurch noch bewiesen wurde, dafs diese Quantität, mit einem Zusatz von Schwefelsäure erhitzt, 1,34 schwefelsaures Manganoxydul lieferte, worin 0,6308 Manganoxydul, = 0,677 Manganoxydoxydul, enthalten sind. Demnach besteht die untersuchte Verbindung aus:

Manganoxydul	77,29	(Mittel beider Bestimmungen)
Sauerstoff	16,47	
Wasser	6,24	
	100.	

In 77,29 Manganoxydul sind 17,33, und in 6,24 Wasser sind 5,54 Sauerstoff enthalten, woraus hervorgeht, dafs der untersuchte Körper ein Mangansuperoxydhydrat ist, worin das Superoxyd sechs Mal so viel Sauerstoff enthält, als das Wasser, 3 $\dot{M}n + \dot{H}$; denn eine solche Verbindung besteht aus:

Manganoxydul	76,43
Sauerstoff	17,14
Wasser	6,43
	100.

Berthier hat ein anderes Hydrat des Mangansuperoxyds beschrieben, welches durch Digestion von Manganoxydoxydul mit concentrirter Salpetersäure erhalten wird. Ich habe Berthier's Versuch wiederholt. 0,39 des Präparats hinterliefsen nach dem Glühen 0,328 = 84,1 Proc. Manganoxydoxydul.

0,547 wurden mit Chlorwasserstoffsäure und einer

Digitized by Google

gewogenen Menge reinen Kupfers digerirt; es hatten sich 0,742 Kupfer aufgelöst, entsprechend 0,09376=17,14 Proc. Sauerstoff. Diese Verbindung enthält mithin:

Manganoxydul	78,26 = 17,56	Sauerstoff
Sauerstoff	17,14	
Wasser	4,60	
	100.	

während die Formel $4\,\dot{M}n + \dot{H}$ verlangt:

Manganoxydul	77,68
Sauerstoff	17,42
Wasser	4,90
	100.

Dieses Hydrat enthält bei gleichem Wassergehalt $\frac{1}{3}$ mehr Superoxyd als das aus der Zersetzung des bromsauren Salzes hervorgegangene. Rechnet man das aus der Zersetzung der Mangan- und Uebermangansäure entstehende Hydrat, $=\ddot{M}n + \dot{H}$, so wie das durch Einwirkung unterchlorigsaurer Salze auf Manganoxydulsalze sich bildende Hydrat des Superoxyds hinzu, welches nach Winkelblech $=\ddot{M}n + \dot{H}$ ist, so kennen wir nun Verbindungen von 1 At. Wasser mit 1, 2, 3 und 4 At. Superoxyd.

Bromsaures Eisenoxydul.

Vermischt man die Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und bromsaurem Kali, so zersetzen sich beide sofort; es wird Brom frei und es fällt basisch schwefelsaures Eisenoxyd nieder.

Bromsaures Eisenoxyd.

Frischgefälltes Eisenoxydhydrat wird von Bromsäure mit rothgelber Farbe aufgelöst, eine Flüssigkeit bildend, welche beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure zuletzt eine mehr ins Grüne ziehende Färbung annimmt,

Digitized by Google

und, ohne zu krystallisiren, die Consistenz eines dicken Syrups beibehält. Beim Erhitzen im Wasserbade verwandelt sie sich in eine zerfliefsliche braune Masse, aus welcher durch Wasser nur ein geringer Theil mit gelblicher Farbe ausgezogen wird, während der gröfsere in Gestalt eines hellbraunen basischen Salzes zurückbleibt. Diese Verbindung giebt beim Erhitzen Wasser, Brom und Sauerstoffgas, und hinterläfst ein fast schwarzes Eisenoxyd. In Salpetersäure ist sie auflöslich, und salpetersaures Silberoxyd fällte sie erst nach einigen Augenblicken mit einer weifsen Farbe, wodurch die Abwesenheit von Eisenbromid bewiesen würde, welches möglicherweise in Form eines basischen Salzes beigemengt seyn konnte.

Da das Pulver sich als sehr hygroskopisch erwies, so wurde es zur Analyse im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. 0,845 Grm. desselben verloren bis 160° 0,271, wobei aber die anfangende Zersetzung durch schwachen Bromgeruch sich zu erkennen gab. Der Rückstand wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und gab bei der Fällung mittelst Ammoniak 0,43 Eisenoxyd. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist daher:

	Gefunden.	Berechnet.
Eisenoxyd	50,89	50,20
Bromsäure		15,17
Wasser	33,73	34,63
		100.

Die Rechnung ist der Formel $\dddot{Fe}^5\ddot{Br}+30\dot{H}$ gemäfs, welche man auch $(\dddot{Fe}^2\ddot{Br}+21\dot{H})+3\dddot{Fe}\dot{H}^3$ schreiben könnte, und zeigt, dafs die Sauerstoffmengen von Säure, Basis und Wasser sich $=1:3:6$ verhalten.

Bromsaures Nickeloxyd.

Dieses Salz erhält man leicht in schönen Krystallen, welche reguläre Oktaëder darstellen, wenn man brom-

Digitized by Google

sauren Baryt durch schwefelsaures Nickeloxyd zerlegt, und die Flüssigkeit, am besten über Schwefelsäure, verdunsten läfst. 1 Th. dieses Salzes löst sich in 3,58 Theilen Wassers von mittlerer Temperatur auf.

Schon im Voraus liefs sich aus der Isomorphie dieser Verbindung mit den früher beschriebenen Salzen der Talkerde und des Zinkoxyds schliefsen, dafs es wie diese 6 At. Wasser enthalten werde. Ich habe mich daher begnügt, die Menge des Rückstandes zu bestimmen, welche das Salz beim Erhitzen in einer Glasröhre liefert.

1,172 Grm., welche zuvor durch Erhitzen bis auf 130° zum gröfseren Theil entwässert worden, erlitten in höherer Temperatur, unter Freiwerden von Brom und Sauerstoffgas, eine sehr lebhafte Zersetzung, wobei einzelne Theile durch den Gasstrom mit fortgerissen wurden. Der Rest bestand nach dem Rothglühen aus reinem Nickeloxyd, und betrug 0,193 = 16,47 Proc. Diefs stimmt mit der gemachten Voraussetzung überein, denn nach der Formel $\dot{Ni}\ddot{B}r + 6\dot{H}$ enthält das Salz:

Nickeloxyd	17,91
Bromsäure	56,36
Wasser	25,73
	100.

Bromsaures Nickeloxyd-Ammoniak.

Bromsaures Nickeloxyd löst sich in Ammoniak auf, und ein Zusatz von Alkohol fällt die concentrirte Auflösung in Gestalt eines blaugrünen krystallinischen Pulvers.

0,952 Grm. desselben wurden mit Kalilauge anhaltend gekocht. Das entweichende Ammoniak, in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen, hatte 0,31 Salmiak gebildet, betrug mithin 0,099293, während das durch das Kali gefällte Nickeloxyd = 0,207 war.

Diese Verbindung enthält folglich:

Digitized by Google

		Berechnet.	
Nickeloxyd	21,74	21,72	1 At.
Bromsäure	68,43 (berechnet)	68,36	1 -
Ammoniak	10,43	9,91	2 -
	100,60	100,	

so dafs ihre Formel $\dot{N}i\ddot{B}r + \dot{N}H^3$ ist.

Von Wasser wird sie zersetzt, und während sich ein kleiner Theil des Salzes mit blauer Farbe auflöst, scheidet sich Nickeloxyd in grünen Flocken ab.

Beim Erhitzen zersetzt sie sich zischend; Brom wird frei, Bromammonium sublimirt, und als Rückstand bleibt ein Gemenge von Bromnickel und Nickeloxyd. Natürlich entweichen hierbei auch Stickgas und Sauerstoffgas, deren Anwesenheit jedoch bei der geringen Menge der Substanz, und der Heftigkeit, womit sie zischend umhergeschleudert wird, sich nicht so leicht bemerken läfst.

Bromsaures Kobaltoxydul.

Die Auflösung des Salzes, welche man leicht auf die beim Nickel erwähnte Art erhält, kann nicht ohne Zersetzung in der Wärme, selbst in sehr gelinder, concentrirt werden, denn immer scheidet sich dabei schwarzes Kobaltoxyd aus, während Brom entweicht. Am besten geschieht ihr Verdunsten über Schwefelsäure, wodurch man das Salz in hyazinthrothen durchsichtigen Krystallen, deren Form das reguläre Oktaëder ist, gewinnt. Es ist bei mittlerer Temperatur in 2,2 Theilen Wasser auflöslich, und zerfällt in der Hitze, wie das Nickelsalz, in Brom, Sauerstoffgas und schwarzes Kobaltoxyd.

Die Analyse bestätigte, was die Isomorphie mit dem Zink-, Nickel- und Talkerdesalz schon im Voraus erkennen liefs, nämlich seine Zusammensetzung nach der Formel $\dot{C}o\ddot{B}r + 6\dot{H}$.

1,4 Grm. wurden mit Schwefelsäure abgedampft, und schwach geglüht, wodurch sich 0,524 schwefelsaures Ko-

Digitized by Google

baltoxydul ergaben, entsprechend 0,2533 Kobaltoxydul. Es besteht also aus:

		Rechnung.
Kobaltoxydul	18,09	17,89
Bromsäure		56,38
Wasser		25,73
		100.

Bromsaures Kobaltoxyd-Ammoniak.

Uebergiefst man bromsaures Kobaltoxydul mit Ammoniak, so bildet sich beim Erhitzen eine dunkelrothe Auflösung, und ein blauer Niederschlag, welcher letztere in einem Ueberschufs von Ammoniak unauflöslich ist. Beim Filtriren färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun, und der Niederschlag grün. Dieser Letztere, dessen Menge übrigens nicht bedeutend ist, scheint ein basisches, zum Theil höher oxydirtes Salz zu seyn, wie es Winkelblech für die Kobaltoxydulsalze überhaupt nachgewiesen hat [1]). Er enthält Wasser, doch habe ich seine Zusammensetzung nicht näher untersucht.

Die braune ammoniakalische Auflösung setzt, wenn sie concentrirt genug ist, beim Erkalten eine geringe Menge rother nadelförmiger Krystalle ab; versucht man durch gelindes Verdampfen mehr zu erhalten, so trübt sich die Flüssigkeit, indem ein braunschwarzer Körper, Kobaltoxydhydrat, niederfällt, welches wahrscheinlich mit dem von Winkelblech beschriebenen $\dot{C}o + 3\dot{H}$ identisch ist. Bleibt die filtrirte, mit etwas Ammoniak vermischte Auflösung über Schwefelsäure stehen, so bilden sich darin kugelige dunkelbraune Aggregate kleiner Krystalle, die sich beim Eintrocknen leicht zersetzen, und dabei viel Brom aushauchen. An der Luft zerfliefsen sie ziemlich schnell zu einer braunen Masse, lösen sich aber klar in Wasser auf. Ein Zusatz von Chlorwasser-

1) Annalen der Pharmacie. Bd. XIII S. 148.

Digitized by Google

stoffsäure macht Chlor frei, Alkalien entwickeln Ammoniak, und fällen braunes Kobaltoxyd.

Es scheint also, dafs beim Auflösen von bromsaurem Kobaltoxydul in Ammoniak unter Abscheidung eines basischen an der Luft leicht oxydirbaren Salzes sich bromsaures Ammoniak bildet, und die Bromsäure dieser so leicht zerlegbaren Verbindung oxydirend auf das Kobaltoxydul wirkt, wobei gleichzeitig Bromammonium gebildet und Stickgas frei werden mufs, wie man in der That beim Verdunsten der Flüssigkeit eine Gasentwickelung beobachtet. Da die vorhandene Bromsäure aber nicht hinreicht, alles Kobaltoxyd ($\dot{\dot{C}}o$), welches aus dem Oxydul entsteht, zu sättigen, so wird ein Theil desselben abgeschieden. Das erwähnte Salz ist also, wie auch sein Verhalten zu den Alkalien andeutet, ein Kobaltoxydsalz.

1,706 Grm., die über Schwefelsäure getrocknet worden, wobei sich freilich eine anfangende Zersetzung nicht vermeiden läfst, wurden mit Kalilauge destillirt; der Salmiak war $=0{,}631$, entsprechend 0,2021 Ammoniak. Das Kobaltoxydhydrat wog nach dem Trocknen bei 130° 0,18. Bei der Reduction desselben durch Wasserstoffgas zeigte sich indessen, dafs es bei jener Temperatur schon etwas Wasser verloren haben mufste, denn es es wurden 0,104 Kobalt erhalten, welche 57,7 Proc. des Oxydhydrats ausmachen, während in $\dot{\dot{C}}o + 3\dot{H}$ nur 53,65 Metall enthalten sind. 0,104 Kobalt entsprechen 0,146 Kobaltoxyd. Um den Gehalt an Bromsäure zu bestimmen, wurde die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure übersättigt, im Wasserbade verdampft, und das bromsaure Kali, durch Alkohol vom essigsauren Kali getrennt. Seine Menge betrug 1,622, worin 1,1594 Bromsäure enthalten sind.

In 100 Th. der Verbindung fanden sich also:

Digitized by Google

Kobaltoxyd	8,56
Bromsäure	67,96
Ammoniak	11,85
Wasser (als Verlust)	11,63
	100.

Die Quantität der Bromsäure zeigt deutlich, dafs ein Theil mit Ammoniak verbunden seyn müsse. Ob aber das bromsaure Ammoniak verbunden oder nur gemengt mit dem Kobaltsalze war, wage ich nicht zu entscheiden. Uebrigens entspricht den obigen Zahlen ziemlich nahe der Ausdruck $(\dddot{C}o\ddot{B}r^3 + 4\dot{N}H^3 + 9\dot{H}) + 2\dot{N}H^4\ddot{B}r$, wonach man hätte erhalten müssen:

Kobaltoxyd	9,48
Bromsäure	67,48
Ammoniak	11,75
Wasser	11,29
	100.

Bromsaures Kadmiumoxyd.

Es läfst sich leicht auf die bei den vorher beschriebenen Salzen angeführte Art darstellen. Die Krystalle sind durchsichtige Prismen von etwa 127° und 53°, deren scharfe Seitenkanten gerade abgestumpft und aufserdem durch zwei schmale Flächen zugeschärft erscheinen. In der Endigung sind sie vierflächig zugespitzt.

Dieses Salz löst sich schon in 0,8 seines Gewichts Wasser von mittlerer Temperatur auf.

2,13 Grm. wurden, in Wasser aufgelöst, durch kohlensaures Natron gefällt. Der Niederschlag hinterliefs nach dem Glühen 0,718 Kadmiumoxyd. Diefs zeigt, dafs das Salz 1 At. Wasser enthält, $\dot{C}d\ddot{B}r + \dot{H}$, denn es ist:

Digitized by Google

	Gefunden.	Berechnet.
Kadmiumoxyd	33,71	33,38
Bromsäure		61,92
Wasser		4,70
		100.

In der Hitze zersetzt sich diese Verbindung ziemlich ruhig unter Entwickelung von Bromdämpfen, während ein brauner Rückstand bleibt, aus Bromkadmium und Kadmiumoxyd bestehend, woraus Wasser das Bromür auflöst.

Bromsaures Kadmiumoxyd-Ammoniak.

Eine concentrirte Auflösung des Kadmiumsalzes wird von Ammoniak gefällt, aber ein Ueberschufs des letzteren löst alles zu einer klaren Flüssigkeit auf. Diese Auflösung ist ziemlich leicht zersetzbar, denn sie erträgt weder Verdünnung noch Abdampfen in der Wärme; in beiden Fällen scheidet sich ein von Brom freies Kadmiumoxydhydrat in Gestalt weifser Flocken aus. Durch Verdampfen unter einer Glocke, in der sich gebrannter Kalk befand, wurde die Ammoniakverbindung in krystallinischer Form erhalten.

3,233 Grm., mit Kalilauge destillirt, lieferten 1,283 Salmiak, =0,41094 Ammoniak; das Kadmiumoxyd betrug 0,99, und das alkalische Filtrat, mit Essigsäure übersättigt, verdampft und mit Alkohol behandelt, liefs 2,272 bromsaures Kali ungelöst. Diese letztere Bestimmung fiel indefs nicht ganz genau aus.

Die erhaltenen Zahlen führen zu einer Verbindung von zwei At. des Salzes mit drei Doppelat. Ammoniak, $2\dot{C}d\ddot{B}r + 3\dot{N}H^3$; denn die Verbindung enthält:

	Nach dem Versuche.	Nach der Rechnung.
Kadmiumoxyd	30,52	30,69
Bromsäure		56,93
Ammoniak	12,71 [1])	12,38
		100.

1) Die direkte Bestimmung der Bromsäure hatte 50—51 Proc. gegeben.

Digitized by Google

Bromsaures Wismuthoxyd.

Uebergiefst man frisch gefälltes Wismuthoxydhydrat mit Bromsäure, so löst sich selbst nach längerem Stehen nur ein geringer Antheil auf. Das Ungelöste hat sich aber in ein basisches Salz verwandelt, obgleich Bromsäure in Ueberschufs vorhanden ist. Verdampft man die saure Flüfsigkeit im Wasserbade, so entwickelt sich zuletzt Brom und Sauerstoffgas, und bleibt eine kleine Menge eines Salzes übrig, welches an der Luft zerfliefst, und von Wasser, wie die Wismuthsalze überhaupt, zerlegt wird. Es ist vielleicht die neutrale Verbindung.

Jenes basische Salz stellt ein nicht krystallinisches Pulver dar, welches Wasser enthält, das bei 150° — 200° entweicht, worauf in erhöhter Temperatur eine heftige Zersetzung erfolgt, und ein gelber Rückstand bleibt, welcher Bromwismuth und Wismuthoxyd enthält. Ein Versuch gab 75,34 Proc. desselben.

Zum Zweck einer genaueren Analyse wurden 1,219 Grm. bis 180° erhitzt, wodurch sie 0,07 am Gewicht verloren; der Rest, in Salpetersäure aufgelöst, wurde mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, wodurch 0,857 Wismuthoxyd erhalten wurden. Nimmt man das Fehlende für Bromsäure, so hat man:

		Sauerstoff.
Wismuthoxyd	70,82	7,17
Bromsäure	23,39	7,89
Wasser	5,79 [1])	5,14
	100.	

Da die Sauerstoffmengen annähernd sich = 9 : 10 : 6 verhalten, so kann man daraus die Formel $\dot{Bi}^3\ddot{Br}^2 + 6\dot{Bi}\dot{H}$ ableiten, für welche die Rechnung ergiebt:

Wismuthoxyd	70,98
Bromsäure	23,63
Wasser	5,39
	100.

1) Ein anderer Versuch hatte 5,74 Proc. Wasser gegeben.

Digitized by Google

Bromsaures Uranoxyd.

Um diese Verbindung darzustellen, wurde reines Uranoxydul in einem Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure aufgelöst, und mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure so lange abgedampft, bis die freie Säure entfernt war. Die wässrige Auflösung des schwefelsauren Uranoxyds wurde sodann durch bromsauren Baryt zerlegt. Die gelbe Anflösung des bromsauren Salzes, über Schwefelsäure verdunstet, hinterliefs eine syrupsdicke, nicht krystallisirende, klare Masse, welche im Wasserbade viel Brom entwickelte, und zuletzt erstarrte. Beim Uebergiefsen mit Wasser löste sich Alles bis auf eine geringe Menge von einem bräunlichen Pulver auf. Nachdem das Abdampfen noch einige Mal wiederholt worden, löste sich der Rückstand klar in Wasser auf. Zur Analyse wurde das gelbe pulverige Salz über Schwefelsäure getrocknet.

1,959 Grm. wurden in Wasser aufgelöst, mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Durch Zusatz von schwefliger Säure wurde das bromsaure Silberoxyd in Bromsilber verwandelt, dessen Menge 0,995 betrug, entsprechend 0,41779 Brom oder 0,6313 Bromsäure. Aus der vom überschüssigen Silber befreiten Flüssigkeit fällte Ammoniak das Uranoxyd, welches, geglüht; 1,035 Uranoxydul lieferte, =1,0534 Uranoxyd. Hiernach enthält die Verbindung:

Uranoxyd	53,77
Bromsäure	32,23
Wasser	14,00
	100.

Diese Zahlen entsprechen einer Verbindung $= \dot{\ddot{U}}^2 \dot{\ddot{B}}r^5 + 28\dot{H}$, welche erfordert:

Uranoxyd	52,06
Bromsäure	33,62
Wasser	14,32
	100.

Digitized by Google

Vielleicht ist es richtiger, sie als eine Verbindung von neutralem und zweidrittel-bromsaurem Uranoxyd zu gleichen Atomen, $=\dddot{U}\dddot{B}r^3 + \dddot{U}\dddot{B}r^2$ zu betrachten.

Beim Ausschlufs der Luft erhitzt, giebt diefs Salz Wasser, Brom und Sauerstoffgas und einen gelbrothen Rückstand, welcher Uranbromid enthält, und beim Glühen an der Luft zuletzt Uranoxydul hinterläfst.

Kohlensaures Ammoniak giebt in der Auflösung des bromsauren Uranoxyds einen gelben Niederschlag, der sich im Ueberschufs des Fällungsmittels wieder auflöst. Aus dieser Anflösung setzt sich beim Verdunsten gleichzeitig kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak und bromsaures Ammoniak ab.

Bromsaures Kupferoxyd.

Die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses Salzes wurden schon früher angeführt [1]).

Fügt man zu der Auflösung desselben eine geringere Menge Ammoniak, als zur vollständigen Zersetzung erforderlich ist, so erhält man ein basisches Salz in Gestalt eines hellblauen Niederschlags.

Um seine Zusammensetzung auszumitteln, wurden 0,796 Grm. bis gegen 200° erhitzt, wodurch sie 0,164 an Wasser verloren, und eine mehr graugrüne Farbe annahmen. In Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und mit Kali gefällt, gaben sie 0,422 Kupferoxyd. Ist das Fehlende Bromsäure, so hat man in 100 Theilen der Verbindung:

		Sauerstoff.
Kupferoxyd	53,01	10,69
Bromsäure	26,39	8,92
Wasser	20,60	18,31
	100.	

Da die Sauerstoffmengen ziemlich nahe in dem Ver-

1) Diese Annalen Bd. LII S. 92.

Digitized by Google

hältnifs von 6 : 5 : 10 stehen, so erhält man eine Verbindung von 6 At. Kupferoxyd, 1 At. Bromsäure und 10 At. Wasser, welche enthalten mufs:

Kupferoxyd	53,33
Bromsäure	26,50
Wasser	20,17
	100.

Der beste Ausdruck dafür möchte seyn: $(\dot{C}u\ddot{B}r + 5\dot{H}) + 5\dot{C}u\dot{H}$, wonach sie das neutrale Salz mit seinem richtigen Wassergehalt, verbunden mit 5 At. Kupferoxydhydrat, enthält.

Bromsaures Quecksilberoxydul.

a. Neutrales.

Man erhält es leicht durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit bromsaurem Kali in der Kälte. Der Niederschlag ist weifs, wird aber durch längeres Auswaschen gelblich, während durch einige Tropfen Salpetersäure diese Färbung wieder verschwindet.

Das bromsaure Quecksilberoxydul löst sich etwas schwer in Salpetersäure auf; leicht geschieht diefs in Chlorwasserstoffsäure, indem es sich oxydirt. Beim Erhitzen verpufft es, jedoch viel schwächer als das Oxydsalz; Quecksilber wird dabei metallisch ausgeschieden.

Es ist wasserfrei. 0,739 Grm. wurden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Das Schwefelquecksilber (Hy) betrug 0,522, entsprechend 0,4504 Quecksilber oder 0,4682 Quecksilberoxydul. In 100 Th. $\dot{H}y\ddot{B}r$ sind enthalten:

	Gefunden.	Berechnet.
Qnecksilberoxydul	63,36	64,03
Bromsäure		35,97
		100.

Digitized by Google

b. Basisches.

Wie schon erwähnt, färbt sich bromsaures Quecksilberoxydul bei längerem Auswaschen gelblich, und in noch höherem Grade ist dieſs der Fall, wenn es mit vielem Wasser geschüttelt wird. Die Verwandlung erfolgt indessen leicht beim Erhitzen, selbst unterhalb des Siedepunkts der Flüssigkeit, indem das weiſse bromsaure Quecksilberoxydul in ein citronengelbes körniges Pulver übergeht, welches ein basisches Salz ist. Um es rein und frei vom neutralen zu erhalten, thut man wohl, nach dem Abgieſsen der Flüssigkeit das Kochen mit neuen Portionen Wassers noch einige Mal zu wiederholen.

0,659 Grm., welche zuvor über Schwefelsäure aufbewahrt worden, verloren bis 130° nichts am Gewicht. Sie wurden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, das freie Chlor durch Erhitzen der verdünnten Flüssigkeit ausgetrieben, hierauf mit kohlensaurem Natron fast bis zur Neutralisation vermischt, und sodann durch ameisensaures Natron gefällt. Hierdurch erhielt man 0,584 Quecksilberchlorür, welche 0,5167232 Quecksilberoxydul entsprechen.

Das Salz ist demnach einfach basisches bromsaures Quecksilberoxydul, $\dot{H}y^2\ddot{\dot{B}}r$, und enthält:

	Nach dem Versuche.	Nach der Rechnung.
Quecksilberoxydul	78,41	78,07
Bromsäure		21,93
		100.

Es färbt sich am Licht grau, wird von einer geringeren Menge Salpetersäure in das neutrale Salz verwandelt, und von einer gröſseren leicht aufgelöst. In der Hitze zersetzt es sich plötzlich mit Zischen, wobei der gröſste Theil umhergeworfen wird, und sich Quecksilberoxyd, freies Brom u. s. w. bilden.

Die Flüssigkeit, welche man bei der Darstellung dieses basischen Salzes erhält, ist sauer, und setzt während des

Digitized by Google

des Erkaltens glänzend weifse blättrige Krystalle ab, welche eben die Ursache sind, dafs man bei der Bereitung des ersteren ein mehrmaliges Auskochen nöthig hat, weil sie bei ihrer Schwerlöslichkeit sich schnell niederschlagen und mit der basischen Verbindung mengen.

Diese Krystalle, welche man beim ersten Anblick für ein neues, saures Salz hätte halten können, sind nichts anderes, als neutrales bromsaures Quecksilberoxydul, welches die Fähigkeit besitzt, aus einer Auflösung in Bromsäure sich in Krystallen auszuscheiden, während man es gewöhnlich in Form eines weifsen pulverigen Niederschlags erhält. Denn 1,067 Grm., welche in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst worden, gaben, mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, der Niederschlag in Königswasser gelöst, und auf die angeführte Art mittelst Ameisensäure reducirt, 0,754 Chlorür, =0,667139 Quecksilberoxydul =62,52 Proc. Nachdem aus der vom Schwefelquecksilber abfiltrirten Flüssigkeit der Ueberschufs des Fällungsmittels durch etwas schwefelsaures Kupferoxyd entfernt worden, fällte salpetersaures Silberoxyd 0,603 Bromsilber, =0,3826 Bromsäure =35,85 Proc.

Von Wasser erleiden die Krystalle natürlich dieselbe Zersetzung in gelbes basisches Salz, wie sie vorher schon beschrieben wurde.

Concentrirt man die saure Flüssigkeit, aus welcher die Krystalle des neutralen Salzes sich abgesetzt haben, durch gelindes Verdunsten, so entwickelt sich Brom, und es schiefsen alsdann nadelförmige Krystalle von *bromsaurem Quecksilberoxyd* an, entstanden durch die oxydirende Wirkung der zersetzten freien Bromsäure.

Die Zersetzung des bromsauren Quecksilberoxyduls durch Wasser liefert auf's Neue den Beweis, dafs Metallsalze sich durch Wasser in der Regel nicht in basische und saure Salze, sondern in erstere und freie Säure zerlegen, in der sich eine Portion des neutralen Salzes

Digitized by Google

unzersetzt auflöst, wie dieſs neuerlich von H. Rose zuerst ganz allgemein hervorgehoben wurde [1]).

Verhalten des bromsauren Quecksilberoxyduls zu Ammoniak.

Uebergieſst man das frisch gefällte (auch das getrocknete) Salz mit Ammoniak, so färbt es sich augenblicklich schwarz. Es kann mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet werden, ohne seine Farbe zu verändern.

Von Chlorwasserstoffsäure wird diese Verbindung mit groſser Heftigkeit zerlegt, und unter Chlor- und Bromentwickelung zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst. Von Salpetersäure wird sie beim Erhitzen zum Theil in eine weiſse unlösliche Substanz verwandelt, welche von Kali weder verändert, noch Ammoniak daraus entwickelt wird, und salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak zu seyn scheint. Die salpetersaure Auflösung hingegen enthält Bromsäure, und auſserdem Quecksilberbromid, wie ihr Verhalten zu Silbersalzen anzeigt.

Die Analyse dieser schwarzen Ammoniak- (oder Amid-) Verbindung des bromsauren Quecksilberoxyduls, obgleich mehrfach wiederholt, gab kein übereinstimmendes Resultat. An Ammoniak, welches durch Destillation mit Schwefelkalium bestimmt wurde, da kaustisches Kali es nur zum Theil ausscheidet, erhielt man in zwei Versuchen 2,22 und 1,86 Proc.; an Quecksilberoxydul dagegen 78,02 und 74,76 Proc. Bei näherer Untersuchung des Präparats fand sich darin stets mehr oder weniger metallisches Quecksilber, so daſs es nicht möglich war, seine Zusammensetzung genau zu ermitteln.

In der stark ammoniakalischen Flüssigkeit, welche man bei der Darstellung dieses Körpers erhält, zeigen Reagentien die Gegenwart des Quecksilbers an. Beim Stehen trübt sie sich etwas, indem bromsaures Queck-

1) Diese Annalen Bd. XXXXVIII S. 463.

Digitized by Google

silberoxyd-Ammoniak, gemengt mit etwas metallischem Quecksilber, niederfällt; gelinde verdampft, giebt sie reichlich Krystalle von bromsaurem Ammoniak, während die Mutterlauge noch Quecksilber enthält, vielleicht in Form eines auflöslichen Doppelsalzes von Ammoniak.

Das gelbe einfach basische Oxydulsalz verhält sich gegen Ammoniak wie das neutrale. Die entstehende schwarze Verbindung entwickelt nicht mit Alkalien, wohl aber mit auflöslichen Schwefelmetallen Ammoniak. Auch sie enthielt eine grofse Menge Quecksilber in metallischer Form, so dafs ihre Zusammensetzung sich nicht ermitteln liefs.

Bromsaures Quecksilberoxyd.

Uebergiefst man frisch gefälltes Quecksilberoxyd mit Bromsäure, so verwandelt es sich leicht in ein weifses Salz, von dem nur ein kleiner Theil in der Säure aufgelöst ist, und beim Verdampfen erhalten wird. In kochendem Wasser aufgelöst, scheidet es sich beim Erkalten in kleinen prismatischen Krystallen ab, von denen 1 Th. sich in 64 Th. kochenden und in 650 Th. Wassers von mittlerer Temperatur auflöst.

Die Krystalle des bromsauren Quecksilberoxyds enthalten Krystallwasser. 2,163 Grm. wurden in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst, und durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen. Durch Bestimmung des Schwefels im Niederschlage ergaben sich 0,982 Quecksilberoxyd. Eine annähernde Bestimmung der Bromsäure wurde versucht, indem die Flüssigkeit, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit Silberauflösung gefällt, 1,554 Bromsilber gab, =0,986 Bromsäure. Verglichen mit der berechneten Zusammensetzung enthält das Salz:

	Gefunden.		
Quecksilberoxyd	45,40	1 At.	44,50
Bromsäure (annähernd)	45,60	1 -	48,17
Wasser		2 -	7,33
			100.

Digitized by Google

Es wird folglich durch $\dot{H}y\ddot{B}r + 2\dot{H}$ bezeichnet.

Dieses Salz ist in der Wärme sehr leicht zersetzbar. Schon bei 130° — 140° verpufft es zischend, und während das meiste als ein gelbrother Dampf aufsteigt, bleibt nur etwas rothes Oxyd zurück. Nimmt man das Erhitzen in einer Glasröhre vor, so erhält man neben Quecksilberoxyd, Brom und Sauerstoffgas, ein Sublimat von Quecksilberbromür und Bromid und etwas Metall.

In Salpetersäure ist es etwas schwer auflöslich, von Chlorwasserstoffsäure dagegen wird es leicht zersetzt.

Bromsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak.

Setzt man zu einer Auflösung des beschriebenen Salzes Ammoniak in schwachem Ueberschufs hinzu, so entsteht ein gelblich weifser, sich langsam absetzender Niederschlag. Die Flüssigkeit liefert nach dem Verdampfen Krystalle von bromsaurem Ammoniak.

Diese Verbindung entwickelt auf Zusatz von Kali, selbst beim Kochen, nur Spuren von Ammoniak, was jedoch durch Schwefelkalium oder Jodkalium reichlich geschieht. In einer Glasröhre erhitzt, detoniren selbst kleine Mengen mit sehr heftigem Knall, wobei jene stets zertrümmert wird, und die Bruchstücke einen Ueberzug von metallischem Quecksilber zeigen.

Zur Untersuchung wurden 1,873 Grm. mit einer Auflösung von Schwefelkalium der Destillation unterworfen, und dadurch 0,195 Salmiak, entsprechend 0,062458 Ammoniak, erhalten. In dem nach dem Uebersättigen der Flüssigkeit mittelst Chlorwasserstoffsäure niederfallenden Schwefelquecksilber fanden sich 1,340899 Quecksilber. Demnach sind in 100 Theilen:

Quecksilberoxyd	77,246
Ammoniak	3,335

enthalten.

Das Verhalten dieser Verbindung zu den Alkalien, welches dem des weifsen Präcipitats gleich kommt, macht

Digitized by Google

es wahrscheinlich, dafs das Ammoniak sich erst aus seinen Bestandtheilen bilde, welche in der Form von Amid mit Quecksilber verbunden sind. Die aus der Analyse hervorgehenden Quantitäten des Quecksilbers und Ammoniaks zeigen, dafs auf 4 At. des ersteren 1 Doppelatom (Aequivalent) des letzteren vorhanden sey, so dafs die Verbindung eine basische seyn würde, entsprechend der durch Wasser oder Alkalien aus dem weifsen Praecipitat, oder der aus der Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberjodid gebildeten, welche ich vor einiger Zeit beschrieben habe [1]).

Ihre Formel ist $\dot{Hy}\ddot{Br} + \dot{Hy}\dot{N}H^2 + 2\dot{Hy}$, und danach mufs sie bei der Analyse geben:

Quecksilberoxyd	77,56
Bromsäure	20,99
Ammoniak	3,04
	101,59.

Anmerkung. Es ist vielleicht nicht ganz uninteressant, zu sehen, dafs sich diese und alle übrigen Quecksilberoxydverbindungen, in denen man, seit Kane's Untersuchung des sogenannten weifsen Präcipitats, eine Verbindung des Quecksilbers mit dem hypothetischen Körper Amid annimmt, auch als Verbindungen ansehen lassen, in welchen das neuerlich von Schrötter und Plantamour gleichzeitig entdeckte Stickstoffquecksilber, Hy^3N^2, enthalten ist, das durch seine explodirende Wirkung sich so sehr auszeichnet, worin ihm die zuvor beschriebene bromsaure Verbindung nahe kommt. Folgende Vergleichung zeigt diese Umsetzung der Formeln:

Bromsaures Salz:

$$\dot{Hy}\ddot{Br} + 2\dot{Hy} + \dot{Hy}\dot{N}H^2 = \dot{Hy}\ddot{Br} + Hy^3N + 2\dot{H}.$$

Schwefelsaures Salz:

$$\dot{Hy}\ddot{S} + 2\dot{Hy} + \dot{Hy}\dot{N}H^2 = \dot{Hy}\ddot{S} + Hy^3N + 2\dot{H}.$$

1) Diese Annalen Bd. XXXXVIII S. 170.

Digitized by Google

Salpetersaures Salz:

$$\dot{Hy}\dddot{N} + 2\dot{H}y + \dot{H}y\,\dddot{N}H^2 = \dot{H}y\dddot{N} + Hy^3\dddot{N} + 2\dot{H}.$$

Basische Verbindung, welche aus dem weifsen Präcipitat durch die Mitwirkung des Wassers oder der Alkalien sich bildet:

$$\dot{H}y\,\dot{C}l + 2\dot{H}y + \dddot{N}H^2 = \dot{H}y\,\dot{C}l + Hy^3\dddot{N} + 2\dot{H}.$$

Braune Verbindung, welche durch Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberjodid entsteht [1]):

$$\dot{H}y\dot{I} + 2\dot{H}y + \dot{H}y\,\dddot{N}H^2 = \dot{H}y\dot{I} + Hy^3\dddot{N} + 2\dot{H}.$$

Selbst der weifse Präcipitat läfst sich als eine Verbindung von Quecksilberstickstoffchlorid mit Chlorwasserstoffammoniak betrachten, wenn man sein Atomgewicht verdoppelt. Denn $2\dot{H}y\,\dot{C}l + 2\dot{H}y\,\dddot{N}H^2 = (\dot{H}y\,\dot{C}l + Hy^3\dddot{N}) + (\dddot{N}H^3 + \dot{H}\,\dot{C}l)$.

Das Quecksilberstickstoffchlorid, welches Mitscherlich durch Erhitzen des weifsen Präcipitats dargestellt hat, enthält doppelt so viel Quecksilberchlorid, als das hier in den beiden Chlorverbindungen angenommene. Aus 3 At. des Präcipitats (dessen Atomgewicht nach Mitscherlich drei Mal so grofs als das früher angenommene ist) würden dann 2 At. von $2\dot{H}y\,\dot{C}l + Hy^3\dddot{N}$ entstehen.

Es sollen diese Betrachtungen keinesweges zu der Behauptung führen, dafs die neuen Formeln die wahre Constitution dieser Verbindungen ausdrücken, da sich manche Gründe dagegen anführen lassen, wie z. B. der, dafs beim Erhitzen des weifsen Präcipitats in diesem Fall doch wahrscheinlich Salmiak sich verflüchtigen würde; sie sollen nur an eine interessante Beziehung zu dem Stickstoffquecksilber erinnern, dessen Eigenschaften so ausgezeichnet sind.

Bromsaures Platinoxyd.

Um dieses Salz darzustellen, wurde schwefelsaures Platinoxyd (aus Platinchlorid, welches mit Schwefelsäure

1) Diese Annalen Bd. XXXXVIII S. 170.

Digitized by Google

abgedampft worden) durch bromsauren Baryt zerlegt. Die gelbe Flüssigkeit liefs sich im Wasserbade abdampfen, entwickelte aber bald Sauerstoffgas und Brom (letzteres von etwas freier Bromsäure herrührend), und gestand zuletzt zu einer krystallinischen braunen zerfliefslichen Masse, welche indessen gar keine Bromsäure mehr enthielt, sondern reines Platinbromid war.

Bromsaures Zinnoxyd

Die Bromsäure hat zum Zinnoxyd nur sehr wenig Verwandtschaft. Uebergiefst man damit das aus dem Chlorid durch Ammoniak gefällte Hydrat, so hat sich selbst nach wochenlangem Stehen nur sehr wenig aufgelöst, welches nach dem Verdampfen als ein in Wasser nur unvollkommen löslicher Rückstand erscheint. Das Oxyd selbst, welches, wenn man es über Schwefelsäure getrocknet hatte, wobei es die gewöhnliche durchscheinende, im Bruch glasartige Beschaffenheit besitzt, verliert bis 180° etwa 18 Proc. am Gewicht, erhält dann keine Bromsäure mehr, und hat sich in die in Säuren schwerlösliche Modification verwandelt.

Bromsaures Chromoxyd.

Fällt man eine Auflösung von schwefelsaurem Chromoxyd durch bromsauren Baryt, so erhält man eine grüne Auflösung des Salzes, welche beim Verdunsten im Wasserbade sehr bald Brom entwickelt und eine gelbrothe Färbung annimmt. Zuletzt bleibt ein dunkelrother, krystallinischer, zerfliefslicher Rückstand, welcher wesentlich nur aus Chromsäure besteht, eine Zersetzung, welche der des Manganoxydulsalzes ganz analog ist.

Bromsaures Palladiumoxydul.

Palladiumoxydul, wie es durch Fällung des Chlorürs mittelst kohlensauren Natrons erhalten wird, löst sich in Bromsäure nur in höchst geringer Menge auf.

Digitized by Google

Das Verhalten der einzelnen bromsauren Salze zeigt, mit welcher Leichtigkeit die Bromsäure sich zersetzt, und die Basis, selbst wenn sie zu der stärkeren gehört, wie Eisenoxydul und Manganoxydul, dabei höher oxydirt.

Uebergiefst man bromsaure Salze *in fester Form* mit mäfsig concentrirter Salpetersäure, und erhitzt das Ganze, so erfolgt in gewissem Grade eine Zersetzung, wobei die frei werdende Bromsäure gleichfalls zerlegt, und das Gemenge durch freies Brom gelb gefärbt wird.

Wird eine heifse und concentrirte Auflösung von bromsaurem Kali mit Schwefelsäure vermischt, so erhält man dadurch kein saures Salz, denn zuerst schiefst neutrales bromsaures Kali an, und später sondert sich aus der Bromsäure enthaltenden Flüssigkeit nur saures schwefelsaures Kali aus

VII. *Zersetzung des Wassers durch Brom.*

Als Herr Bourson Wasserdämpfe mit einem Ueberschufs von Bromdämpfen durch ein bis zur Weifsgluth (*rouge-blanc*) erhitztes Porzellanrohr leitete, erhielt er eine ziemlich grofse Menge reinen Sauerstoffgases, was, der Meinung von Balard zuwider, offenbar beweist, dafs das Wasser sich zersetzt und seinen Wasserstoff an das Brom abgiebt, sobald nur die Temperatur hoch genug ist. Als er denselben Versuch mit der Abänderung wiederholte, dafs der Wasserdampf in Ueberschufs war, bekam er merkwürdigerweise einen gasigen, farblosen knoblauchartigen Körper, der in Wasser und Kalilösung unlöslich war und mit einer purpurrothen Flamme wie Cyan verbrannte (?). Untersucht hat Hr. B. diesen Körper noch nicht. (*Compt. rend. T. XIII. p.* 1154.)

Digitized by Google

VIII. *Ueber die Bildung von Cyanverbindungen in den Producten des Mägdesprunger Hohofens; vom Oberbergrathe Zinken zu Mägdesprung und Dr. C. Bromeis zu Cassel.*

I. Vorkommen.

Nach der letzten Campagne des hiesigen Hohofens wurde mir eine Quantität einer metallisches Blei und Salz haltigen Kohle gebracht, welche von den Rückständen in dem Gestelle des ausgeblasenen Hohofens, worin sich auch eine Eisensau befand, gesammelt war, da man wufste, dafs ich längst ähnliche Producte untersucht und die Resultate an mehreren Orten bekannt gemacht hatte. Schon in v. Strombeck's Uebersetzung von Breislak's Geologie (Bd. I p. 367, Braunschweig 1819) habe ich das Vorkommen von salzsaurem Kali in den Zorger und Rothehütter Hohöfen 1817 u. f. nachgewiesen, auch Fr. Koch (jetzt Bergrath zu Grünplan) hat in seinen Beiträgen zur Kenntnifs krystall. Hüttenproducte (Göttingen 1822) p. 83 das Vorkommen von salzsaurem Natron und Kali gleichfalls zu Rothehütte (1813) und Königshütte in den Hohöfen, an der Arbeitsseite des Ofens in der Höhe der Rast, hinter einer Schale Sandstein, erzählt. Leider sind von allen diesen Vorkommen keine quantitativen Analysen gemacht worden. Da nun nach meiner Meinung, diesen Vorkommen analog, die im Jahre 1840 vorgekommenen salzhaltigen Kohlen Chlor-Salze enthalten mufsten, ich aber wünschte, nunmehr endlich eine gehörige quantitative Analyse zu veranlassen, Salz und Kohle aber durch Klauben nicht zu trennen war, so übergofs ich die Kohlen in grofsen Abrauchschalen mit destillirtem Wasser, um sie gehörig auszulaugen.

Digitized by Google

Durch Dienstgeschäfte und Reisen kam diese Angelegenheit ganz ins Vergessen, und als ich nach vielleicht vier Monaten oder noch länger meine Gefäfse ansah, war mit der Masse darin eine bedeutende Veränderung vorgegangen. Die Kohlen waren in eine Masse eingeknetet, welche sich opalartig, wie Buchbinderkleister, Opodeldok, oder feste Molken, noch ganz feucht und wie Gallerte zu zerdrücken darstellte. Ein heftiger Ammoniakgeruch gab sich beim Zerdrücken dieser Masse zu erkennen, und es fanden sich Salzkrystalle porphyrartig in derselben ausgeschieden, welche ganz fest und trocken waren, während dessen, wie bemerkt, die gallertartige Masse noch ganz feucht war. Die Salzkrystalle zeigten sich folgender Gestalt:

1) Zwei und einaxiges Krystallsystem, Quadratoctaëder mit gerade angesetzter abstumpfender Endfläche, so dafs zum gröfsten Theile Tafeln mit zugeschärften Seitenflächen entstehen, aber auch bei einigen Krystallen die Pyramiden vorwalten. Bei diesen ist jedoch nur eine Pyramide mehr ausgebildet, die andere entgegenstehende stark tafelartig abgestumpft, so dafs eine sehr ungleiche Abstumpfung, von der Grundkante aus gerechnet, eintritt. Den Grundkantenwinkel habe ich noch nicht gemessen, die Krystalle sind übrigens gut mefsbar.

   Bei einem Krystalle sind die vertikalen Eckenkanten gleichmäfsig abgestumpft. Die Krystalle sind parallel der gerade angesetzten Endfläche wie Glimmer spaltbar; es scheinen auch nach anderen Richtungen Spaltungen, zumal parallel den Seitenflächen statt zu finden, doch bin ich darüber unsicher geblieben.

2) Die Farbe der Krystalle ist ganz gleich der des Aquamarin, sie haben Glasglanz und sind durchsichtig.

3) Ihre Gröfse ist von zwei Linien Durchmesser der

Digitized by Google

Grundfläche bis zu ganz kleinen Dimensionen. Sie sind weich, mit dem Nagel zu ritzen.

Die gallertartige Masse, in welcher die vorbeschriebenen Krystalle sich porphyrartig befinden, welche ich auch für den Augenblick nicht näher prüfen konnte, erhärtete zum Theil zu einer Masse von erdigem Ansehn, färbte sich röthlich wie Rothbraunsteinerz, und in den durch das Festwerden entstandenen Rissen schieden sich weifse durchsichtige krystallinische Salzmassen aus, welche auch die feucht zerbrochenen und nachher erhärteten Stücke ganz überzogen. Aus der Kohle waren haarförmige Salze efflorescirt, und es fanden sich auch daneben die vorbeschriebenen Krystalle vor, zum Theil häufig.

Ich erwartete nun, obigen Bemerkungen gemäfs, Chlorsalze in diesen Massen, aber es erwies sich ganz anders. Erst im Herbste vorigen Jahres untersuchte ich die Krystalle sowohl, als die umschliefsende Masse qualitativ vorläufig, und glaubte in erstern Chlor, Cyan und Kali, in letzterer aber aufserdem kohlensaures Manganoxydul, kohlensaures Kali etc. gefunden zu haben. Den Cyangehalt bestätigt Hr. Dr. Bromeis sofort durch Controlversuche bei einem Versuche hier zu Mägdesprung. Da hier noch eine genaue Analyse sehr wünschenswerth war, so übergab ich hierzu Hrn. Dr. Bromeis, welcher zu einer quantitativen Analyse sich erbötig erklärte, diese merkwürdigen Vorkommen.

Durch die von demselben gefundenen Resultate wurden meine Beobachtungen nicht alle bestätigt. Da ich mit salpetersaurem Silber einen sich an der Luft schwärzenden Niederschlag in der Auflösung der Krystalle erhalten hatte, so schlofs ich auf eine Chlorverbindung. Hr. Dr. Bromeis hat mich indessen belehrt, dafs durchaus kein Chlor in den Krystallen sey, und dafs der Niederschlag von Cyanwasserstoff herrühre, welcher mit salpetersaurem Silber einen weifsen an der Luft sich schwärzenden Niederschlag giebt, der in Ammoniak lösbar ist.

Digitized by Google

Ich mache dieses Geständnifs, dafs ich theilweise in Irrthum gewesen bin, deshalb sehr gern, um meinen wissenschaftlichen Freunden, denen ich bereits brieflich Nachricht über diese interessanten Körper gegeben habe, diese Berichtigung mitzutheilen, und andere auf diesen leicht zu begehenden Irrthum aufmerksam zu machen. Da die Resultate der sehr interessanten Untersuchung des Hrn. Dr. Bromeis unten vollständig mitgetheilt werden, und die Erklärungen enthalten, welche über die Bildungsart des Cyan in diesen Hohofenproducten wünschenswerth sind, so enthalte ich mich jeder weiteren Bemerkung, bedaure jedoch sehr, dafs Hr. Dr. Bromeis nicht auch die einhüllende Masse quantitativ untersucht hat.

Dafs noch andere Bedingungen bei der Bildung des Cyans im Hohofen stattgefunden haben, als das Zusammentreffen der stickstoffhaltenden Gebläseluft mit der Kohle, läfst sich schon als wahrscheinlich daraus schliessen, dafs dieselbe früher nicht beobachtet ist. Die heifse Gebläseluft und der grofse Mangangehalt der Beschickung scheinen besonders wirkende Ursachen gewesen zu seyn; es wird daher eine Aufgabe werden, die Beobachtungen dieses interessanten Gegenstandes weiter zu verfolgen. Vor Allem ist es wichtig, die früher erfolgten Hüttenproducte ähnlicher Art und ähnlichen Vorkommens genau zu untersuchen, welches ich nach Möglichkeit veranlassen werde.

C. Zincken, in Mägdesprung.

II. Analyse.

Während meines letzten Aufenthalts am Harz erhielt ich von dem Hrn. Oberbergrath Zincken eine ganz mit Salzen inprägnirte Masse, welche in der letzten Campagne des mägdesprunger Hohofens beim Ausblasen auf einer Eisensau in reichlicher Masse entdeckt war, zur Untersuchung.

Digitized by Google

Hr. Zincken machte mich hierbei besonders auf eine krystallisirte Verbindung, welche er nach dem Auslaugen der Masse und langsamen Eintrocknen in der rückständigen Salzmasse aufgefunden hatte, und welche er für ein Chlor-Cyan-Kali hielt, wie auf einen bedeutenden Ammoniakgehalt aufmerksam, der sich beim Zerbrechen der gebildeten Salzmasse deutlich kund gab. Dieser erschien anfangs in der fast ganz geschmolzenen Masse um so räthselhafter, da der Hohofen nicht mit Coaks, sondern mit harten Kohlen betrieben und auch der Ammoniakgehalt zu bedeutend war, als dafs er von zufällig in den Hohofen gebrachten stickstoffhaltigen Körpern hätte herrühren können.

Doch bei näherer Untersuchung dieser durch Auslaugen mit Wasser gebildeten Masse, so wie der eben erwähnten Krystalle fand ich neben bedeutenden Portionen von freiem Kali, kohlensaurem Kali, kieselsaurem Kali, mangansaurem Kali (welches doch gröfstentheils schon zersetzt war) einen beträchtlichen Gehalt an: cyansaurem Kali, Cyankalium und Cyaneisenkalium, indem, wie aus nachfolgender Analyse ersichtlich, letzteres die erwähnten schönen vierseitigen tafelförmigen Krystalle ausmachte.

Stimmten auch die Krystalle in ihrer Form genau mit der des Blutlaugensalzes überein, so machte mich doch ihre schöne hellgrüne Farbe für ihre Reinheit besorgt, weshalb ich sie zum Behufe einer quantitativen Analyse noch einmal in Wasser umkrystallisirte. Die grüne Farbe, welche von einer Spur von beigemengtem Eisencyanid herzurühren schien, war hierdurch ganz verschwunden, indem nun die ausgeschiedenen Krystalle die eigenthümliche gelbe Farbe des Blutlaugensalzes besafsen.

0,2032 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Trocknen im Wasserbade 0,0260 Grm. Wasser.

Dieses so getrocknete Salz wurde zur Bestimmung des Kaliums und des Eisens mit concentrirter Schwefel-

Digitized by Google

säure unter Beihülfe von Wärme zersetzt, die überschüssige Schwefelsäure dann abgedampft und die rückständige Masse durch fast dreitägiges Digeriren mit heifsem Wasser vollständig aufgelöst, hierauf das Eiseu mit Ammoniak ausgefällt, abfiltrirt und geglüht, die rückständige Flüssigkeit eingedampft und im Platintiegel stark geglüht. Hiebei erhielt ich aus obiger Menge Salz 0,0380 Eisenoxyd, gleich 0,0252 Eisen und 0,1710 schwefelsaures Kali, gleich 0,0760 Kalium.

Auch habe ich versucht den Eisengehalt auf die Art zu bestimmen, dafs ich die mit Schwefelsäure zersetzte Masse längere Zeit stark glühte, um das schwefelsaure Eisenoxyd in Schwefelsäure und zurückbleibendes Eisenoxyd zu trennen, wo man also nur das schwefelsaure Kali, um es von vom Eisenoxyd zu trennen, mit Wasser aus der rückständigen Masse auszuziehen brauchte. Dieses gelingt doch nie ganz vollkommen, indem das schwefelsaure Eisenoxyd, bei Gegenwart von schwefelsaurem Kali, selbst in der stärksten Rothglühhitze nicht vollkommen zersetzt wird, wodurch also sowohl der Kalium-, als auch wegen der Schwerlöslichkeit des wasserfreien schwefelsauren Eisenoxyds, der Eisen-Gehalt viel zu hoch ausfallen mufs.

Hiernach berechnet, erhält man für die Zusammensetzung der hier untersuchten Krystalle folgende Zahlen:

		In 100 Th.	Berechn. Zusammensetzung des Blutlaugensalzes.
Eisen	0,0252	= 12,40	12,85
Kalium	0,0760	= 37,40	37,11
Cyan	0,0760	= 37,30	37,22
Wasser	0,0260	= 12,80	12,82
Angewandt	0,2032	=100,00	100,00

Beweist auch die grofse Uebereinstimmung der hier angeführten Analysen auf das Unzweifelhafteste, dafs die aus erwähnter Salzmasse erhaltenen Krystalle reines Blutlaugensalz sind, so bleibt es dennoch zweifelhaft, dafs sie schon fertig gebildet, in der geschmolzenen Masse

Digitized by Google

enthalten waren; und es ist im Gegentheil gewifs, dafs sie erst bei dem Auslaugen aus dem Cyankalium, bei der Gegenwart von geringen Mengen Eisen, entstanden sind, indem, wie auch Liebig in seiner Theorie der Blutlaugensalzbildung (Annal. der Chemie und Pharm. Bd. XXXVIII Heft 1.) ausführlicher anführt, das Blutlaugensalz schon in der Rothglühhitze zersetzt, und stets erst beim Auslaugen des mit Eisen, Eisenoxyd oder Schwefeleisen gemengten Cyankaliums gebildet wird, indem, wenn die Flüssigkeit nur mäfsig erwärmt ist, sich schon Eisen, da Wasser zersetzt wird, mit Wasserstoffentwickelung auflöst, der Sauerstoff einen Theil des Kaliums in Kali verwandelt und das mit dem Kalium zu Cyankalium verbunden gewesene Cyan an das Eisen abtritt, welches nun als Cyaneisen in die Verbindung des Cyankaliums eingeht, und dieses in Blutlaugensalz verwandelt. Geschieht diese Auflösung kalt, so wird zwar kein Wasser zersetzt, wohl aber häufig Sauerstoff aus der Luft absorbirt.

Da ferner Cyankalium keinen Augenblick bei Gegenwart von Luft geschmolzen werden kann, ohne dafs sich nicht ein Theil in cyansaures Kali verwandelte, dagegen die Auflösung des letztern sich schon bei der geringsten Erwärmung zersetzt, indem kohlensaures Kali und entweichendes Ammoniak gebildet werden; dann aber auch das Cyan des Cyankaliums bei Gegenwart von freiem Kali in ebenfalls entweichendes Ammoniak und Ameisensäure beim Auflösen zerfällt, so erklärt Vorhergehendes vollkommen die Bildung sämmtlicher neben dem Cyankalium in der ausgelaugten Masse enthaltenen Salze, wie auch die von Hrn. Zincken, nach dem Uebergiefsen der kohligen Masse mit Wasser und dem darauf folgenden Ausscheiden der verschiedenen Salze beobachtete reichliche Entwicklung von Ammoniak.

Es bleiben daher nur noch einige Fragen über die Bildung des Cyans selbst bei den in dem Hohofen stattgefundenen Bedingungen übrig.

Digitized by Google

Betrachten wir nun die für die Bildung des Cyans bekannten und namentlich in der neuern Zeit von Liebig aufgestellten Wege. Nach der ersten wird während des Glühens von stickstoffhaltigen Körpern mit überschüssiger Kohle und kohlensaurem Kali, Kalium gebildet, welches mit den stickstoffhaltigen Körpern zusammenschmilzt, und diesen ihren Stickstoff, indem es zugleich Kohlenstoff aufnimmt, entzieht, welche letzteren zu Cyan, und dieses wieder mit dem Kalium zu Cyankalium verbinden.

Die andere Art ist die, dafs Ammoniak gebildet wird, indem entweder stickstoffhaltige Körper durch schmelzendes Kali zerstört werden, oder dafs stickstoffhaltiger Sauerstoff, also Luft, mit überschüssigem Wasserstoff verbrennt, das so gebildete Ammoniak dann über ein Gemenge von glühenden Kohlen und geschmolzenem Kali geleitet wird, wobei, wie Langlois und Kuhlmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII Heft 1.) durch Versuche in der neuesten Zeit gezeigt haben, durch die Einwirkung der Kohlen auf das Ammoniak Blausäure und Wasserstoff gebildet werden. Die Blausäure zersetzt dann wieder das geschmolzene kohlensaure Kali in Cyankalium, Wasser und Kohlensäure.

Vergleicht man die hier zur Bildung des Cyans angeführten Bedingungen, mit denen, welche im Hohofen stattgefunden haben, so findet man zwar alle bei der ersten Bildungsweise beschriebenen, den Elementen nach, hier wieder, doch unter einigen anderen Verhältnissen.

Dort wurde nämlich der Stickstoff in fester Form, und zwar gleich in Verbindung mit dem Kohlenstoff, dem Kalium dargeboten, während wir im Hohofen durchaus keine andere Quelle, als in der durch das Gebläse in den Ofen geführten Luft, für den Stickstoff finden.

Es bleibt daher in diesem Falle kein anderer Weg für die Bildung des Cyans übrig, als dafs der Stickstoff der Luft, begünstigt durch Druck und äufserst hohe Tempe-

Digitized by Google

peratur, sich direct mit dem Kohlenstoff des gebildeten Kohlenkaliums vereinigt, und so Cyan und Cyankalium gebildet habe; welche Entstehungsweise auch schon durch eine ältere Angabe von Desfosses (Mag. f. Pharm. Bd. XXIV S. 55), wonach Cyan durch Ueberleiten von atmosphärischer Luft über ein glühendes Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle gebildet werden soll, bestätigt wird.

Dieses höchst interessante Vorkommen des Cyans unter den mannigfachen Producten des Hohofens läfst hoffen, da zu der im Vorhergehenden entwickelten einfachen Bildung des Cyans fast in jedem Gebläsefeuer alle Bedingungen vorhanden sind, die Bildung von Cyan bei den meisten Hüttenprocessen, besonders in den Schlakken, als Cyankalium und cyansaures Kali verfolgen zu können.

Dr. C. Bromeis in Cassel.

IX. *Notiz über basisch chromsaure Salze; von August Bensch.*

Tröpfelt man in kochende Lösungen neutraler Metallsalze nach und nach eine Auflösung von neutralem chromsauren Kali, so findet im Anfange keine Trübung statt, jedoch zeigen sich auffallende Farbenveränderungen, und allmälig bilden sich Niederschläge. So z. B. geht die Farbe des Kupfervitriols durch Grün in Gelb über, und indem das Gelb in's Rothe übergeht, bildet sich ein brauner Niederschlag, der zuletzt dunkel rothbraun wird. Die Auflösung des schwefelsauren Manganoxyduls wird hellbraun, darauf dunkelbraun, und es setzt sich ein intensiv schwarzes Pulver ab. Quecksilberchlorid wird hochroth, es bildet einen gelben Niederschlag, der nach

Digitized by Google

und nach eine dem Zinnober fast gleiche Farbe annimmt. Schwefelsaures Zinkoxyd wird röthlich, es bildet sich ein Niederschlag von ausgezeichnet schön gelber Farbe. Beim salpetersauren Nickeloxyde finden fast dieselben Erscheinungen wie beim Kupfervitriole statt. Die grüne Farbe des neutralen schwefelsauren Chromoxyds geht durch neutrales chromsaures Kali in dunkel Rothbraun über, und setzt einen schmutzig gelben Niederschlag ab u. s. w.

Werden die Niederschläge nur mit kaltem Wasser ausgewaschen, so enthalten sie stets noch mehr oder weniger Kali, diefs kann jedoch durch oft wiederholtes Auskochen völlig daraus entfernt werden. Durch das Auskochen sowohl, wie durch das Auswaschen mit kaltem Wasser, werden Auflösungen saurer Salze von höchst tingirenden Eigenschaften erhalten. Ich bin mit der Untersuchung dieser Auflösungen und der Niederschläge beschäftigt. In Betreff letzterer hat sich herausgestellt, dafs sie sämmtlich basischer Natur sind; ich führe für jetzt nur die Resultate der Analyse des Manganoxydulsalzes an.

750 Milligrm. des schwarzen, bei 100° C. getrockneten Niederschlages gaben:

				Gefunden.	Berechnet.
412	Manganoxydoxydul	=383	Manganoxydul	=50,9 Proc.	50,4 Proc.
216	Chromoxyd	=280	Chromsäure	=37,3 -	36,9 -
89	Wasser	= 89	Wasser	=11,8 -	12,7 -

Woraus sich die Formel $Mn^2\dot{C}r + 2\dot{H}$ ergiebt. Beim Glühen verliert das Salz das Wasser völlig, es entweicht Sauerstoffgas und der Rückstand ist braun.

Unter den Salzen ist wohl besonders merkwürdig das basisch chromsaure Chromoxyd. Das basisch chromsaure Zinkoxyd möchte als Malerfarbe eine Anwendung finden.

Digitized by Google

X. *Verhältnisse, in welchen die schwefelsaure Kali-Thonerde mit Wasser sich verbinden kann; von C. Hertwig.*

Das Verhältnifs, in welchem die schwefelsaure Kali-Thonerde mit Wasser gewöhnlich verbunden vorkommt, spricht sich in der als Alaun bekannten Verbindung aus, in welcher 1 Aequiv. Doppelsalz mit 24 Aequiv. Wasser verbunden sind:

$$[\dot{K}a\ddot{S}+\dot{Al}\ddot{S}^{3}]+\dot{H}^{24}.$$

Die Bildung, so wie das Bestehen des Alauns ist aber nur an die gewöhnlich vorhandenen Bedingungen gebunden; diese sind für die Bildung eine bestimmte Quantität Wasser, so dafs sich die Verbindung in Krystallform ausscheiden kann, denn nur in dieser kann sie existiren; und für das Bestehen der Verbindung eine, die gewöhnliche wenig übersteigende Temperatur und Ausschlufs aller die chemische Constitution störenden Agentien.

Beim Ueberschreiten der Gränzen, innerhalb welcher die Verbindung nur bestehen kann, mufs sich daher auch das Verhältnifs, in welchem das Doppelsalz zum Wasser steht, entweder nur verändern, oder es mufs ganz aufgehoben werden.

Die dieses Verhältnifs störenden Agentien sind hauptsächlich die concentrirte englische Schwefelsäure, vermöge ihrer Verwandtschaft zum Wasser, und die Wärme. Die Einwirkungen derselben sollen nun näher untersucht werden.

Digitized by Google

1) Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf den Alaun.

a) *Langsame Einwirkung bei der gewöhnlichen Temperatur.*

Legt man grofse Alaunkrystalle in concentrirte Schwefelsäure und läfst sie damit in einem verschlossenen Gefäfse stehen, so zeigt sich nach Verlauf von 14 Tagen, dafs sie sich, ohne sich aufgelöst zu haben, in der ganzen Flüssigkeit gleichmäfsig vertheilt haben. Die Flüssigkeit ist dadurch in eine weifse kleisterartige Masse übergegangen. Diese Vertheilung des Alauns in der Schwefelsäure rührt wahrscheinlich von der doppelten Wirkungsweise des Wassers her. Indem nämlich dieses zur Schwefelsäure eine grofse Verwandtschaft äufsert, zugleich aber auch, wenigstens zum Theil, vom Doppelsalz gebunden gehalten wird, so zieht es letzteres, seiner Verwandtschaft zur Schwefelsäure folgend, gewissermafsen mit sich fort, und bewirkt so den Zustand, in dem sich hier das Doppelsalz in der Schwefelsäure befindet.

Läfst man diese kleisterartige Masse an der Luft stehen, so geht sie in dem Maafse, als die Schwefelsäure Wasser anzieht, in den krystallinischen Zustand über; es bilden sich Octaëder, wahrscheinlich von demselben Wassergehalt, wie in der weiter unten angeführten Verbindung.

Setzt man aber zu dieser Masse Wasser, so geht sie unter starkem Erwärmen in den festen Zustand über. Löst man das Doppelsalz in diesem Zustand in kochendem Wasser auf, und läfst es als Krystallmehl sich ausscheiden, schüttet die Flüssigkeit, die viel Schwefelsäure enthält, davon ab, befreit es so viel wie möglich durch Pressen zwischen Fliefspapier von der anhängenden Schwefelsäure und löst es dann in warmen Wasser auf; so krystallisirt es aus der kalten Auflösung in regelmäfsig ausgebildeten Octaëdern.

Digitized by Google

Diese so erhaltene Verbindung hat also dieselbe Krystallform wie der gewöhnliche Alaun, unterscheidet sich aber von ihm im Wassergehalt. Sie enthält nämlich nur 32,741 Proc. Wasser; es sind also 1 Aequiv. Doppelsalz mit 14 Aequiv. Wasser verbunden.

$$[\dot{K}\ddot{S}+\dot{Al}\ddot{S}^{3}]+\dot{H}^{14}.$$

Bei 100° schmelzen die Krystalle und verlieren einen Theil ihres Wassers.

b) *Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alaun unter Mitwirkung von Wärme.*

Reibt man Alaunkrystalle zu Pulver und setzt zu diesem so viel Schwefelsäure von der gewöhnlichen Concentration, dafs es damit zu einer breiartigen Masse wird, so findet eine Erwärmung statt, und das Gemenge geht in den festen Zustand über. Erwärmt man das Ganze im Sandbade langsam, so wird die Masse nach und nach weicher, und zwischen 70° und 80° C. erhält man eine klare Flüssigkeit. Läfst man diese erkalten, so findet bei 40° ein plötzliches Erstarren der Flüssigkeit statt, und das Thermometer steigt dabei bis zu 60°. Die Masse ist nun so fest, dafs man das Thermometer nicht herausnehmen kann, ohne Gefahr zu laufen es zu zerbrechen, und mit einem Glasstabe bringt man nur geringe Eindrücke auf der Oberfläche derselben hervor. Welche Quantität Wasser hier mit dem Doppelsalze verbunden ist, habe ich nicht untersucht, jedoch möchte das Verhältnifs wohl dasselbe wie in der schon genannten Verbindung seyn, die sich unter ähnlichen Umständen, nämlich bei erhöhter Temperatur, bildet.

Erwärmt man die erstarrte Masse von Neuem, so findet wieder bei 40° eine Auflösung statt; erhöht man aber nun die Temperatur bis zu 130°, so fängt die Flüssigkeit an zu kochen, nur Wasser geht fort und das Thermometer steigt sehr langsam bis auf 140°. Bei dieser Temperatur fängt die Flüssigkeit an dickflüssig zu werden, und nachdem der gröfste Theil des Wassers

Digitized by Google

fortgegangen ist, scheidet sich das Doppelsalz als ein körniger weifser Niederschlag aus. Die Ausscheidung kann man dadurch beschleunigen, dafs man noch Schwefelsäure zugiefst. Läfst man nun die Flüssigkeit erkalten, so löst sich der Niederschlag nicht wieder auf, eben so wenig wenn man noch Wasser zusetzt. Man kann sogar die Flüssigkeit, zu der man Wasser zugesetzt hat, kochen, und es erfolgt sogleich keine Auflösung; erst nach längerem Kochen erfolgt in dieser allmälig die Auflösung. Die Zusammensetzung des Doppelsalzes hat sich durch diese Behandlung nicht geändert. Befreit man den Niederschlag von aller überschüssigen Schwefelsäure durch Auswaschen auf dem Filtrum und trocknet ihn dann gehörig, so findet sich, dafs er noch 9,401 Proc. Wasser enthält; 1 Aequiv. Doppelsalz ist also mit 3 Aequiv. Wasser verbunden.

$$[\dot{K}a\ddot{S}+\dot{A}l\ddot{S}^3]+\dot{H}^3$$

Dieses Wasser ist jedoch nur sehr schwach gebunden, denn es entweicht schon bei 100° C. Diese schwerlösliche Modification des Alauns hat alle krystallinische Structur verloren; unter dem Mikroskope erscheint das Pulver, welches sich sandartig anfühlt, in formlosen undurchsichtigen Massen.

Was nun die Fähigkeit dieser Verbindung betrifft, in die in Wasser lösliche Modification des Alauns, d. i. in den gewöhnlichen Alaun, in Berührung mit Wasser wieder überzugehen, so ergiebt sich folgendes Resultat. Es löste sich von dieser Verbindung in Wasser auf:

nach 24	Stunden	0,633	Proc.
- 48	-	1,09	-
- 72	-	1,35	-
- 120	-	1,724	-

Wurde die Verbindung bei 120° C. und bei einer sehr hohen Temperatur, die aber nicht bis zum Rothglühen ging, erhitzt, so lösten sich im ersteren Falle nach 24 Stunden 0,05, nach 48 Stunden 0,72 und nach

Digitized by Google

72 Stunden 0,75 Proc., im letzteren Falle aber nach 24 Stunden 0,028, nach 44 Stunden 0,51 und nach 72 Stunden 0,68 Proc. vom Doppelsalz in Wasser auf.

Kocht man das schwerlösliche Doppelsalz mit Wasser, so findet erst nach 20 bis 30 Minuten eine vollkommene Auflösung statt, während der gebrannte Alaun sich schon in kurzer Zeit auflöst. Aus diesen Verhältnissen ergiebt sich, dafs die durch Behandlung mit Schwefelsäure erhaltene schwerlösliche Modification der schwefelsauren Kali-Thonerde von dem sogenannten gebrannten Alaun, der anfangs auch fast unlöslich zu seyn scheint, sich wesentlich unterscheidet. Sie ist als eine isomerische Modification des Alauns zu betrachten.

2) Einwirkung der Wärme auf den Alaun.

Erwärmt man die Alaunkrystalle bei 100° C., so tritt die, den Krystallwasser haltenden Salzen allgemein zukommende Erscheinung ein, dafs sie, wie man sich auszudrücken pflegt, in ihrem Krystallwasser schmelzen; sie lösen sich zu einer klaren Flüssigkeit auf, ohne dafs aber ein Aufschäumen stattfindet, welches erst bei höheren Temperaturgraden der Fall ist. Erhält man diese Flüssigkeit bei dieser Temperatur, so wird sie mit dem Entweichen des Wassers immer dickflüssiger, und wird, wenn man das Erwärmen so lange fortsetzt, als noch ein Gewichtsverlust stattfindet, zu einer durchsichtigen, klaren, glasartigen Masse. Das Wasser entweicht aber sehr langsam, und namentlich zuletzt so, dafs eine Quantität von 2,879 Grm. Alaun erst nach einem 16stündigen Erwärmen bei derselben Temperatur (100°) keinen Wasserverlust mehr erlitt. Die Quantität Wasser, die der Alaun bei dieser Temperatur verloren hatte, beträgt 18,947 Proc. Demnach enthält die glasartige Masse 32,741 Proc. Wasser, und das Verhältnifs, in welchem die Anzahl der Aequivalente des Doppelsalzes zu denen des Wassers steht, ist daher 1 : 14.

$$[\dot{K}\ddot{S} + \dot{Al}\ddot{S}^3] + H^{14}.$$

Digitized by Google

Es giebt sonach zwei Verbindungen der schwefelsauren Kali-Thonerde mit Wasser von derselben Zusammensetzung, die aber, weil die Bedingungen, unter denen sie sich gebildet haben, ganz verschieden sind, auch in ihren qualitativen Eigenschaften sich vollkommen unterscheiden. Während die eine nur in Krystallform bestehen kann, diese eine ihr wesentlich zukommende Eigenschaft ist, erscheint die andere nur im amorphen Zustande; während erstere bei 100° mit dem Zerstören der Krystallform eine bestimmte Quantität Wasser verliert, und ein anderes Verhältnifs zwischen Doppelsalz und Wasser eintritt, verliert letztere bei dieser Temperatur kein Wasser. Stellt man diese beiden isomerischen Verbindungen mit dem Alaun zusammen, so ist die krystallinische Verbindung vom Alaun quantitativ unterschieden, hat aber qualitativ gleiche Eigenschaften; letztere ist qualitativ und quantitativ verschieden vom Alaun, aber quantitativ gleich und qualitativ verschieden von der krystallinischen Verbindung. Diese hat also die quantitativen Eigenschaften mit der einen und die qualitativen mit der andern gemein, steht zwischen beiden mitten inne.

Aus diesem bestimmten Verhältnifs zwischen Doppelsalz und Wasser in der amorphen Verbindung zeigt sich, dafs mit dem Zerstören der Krystallform bei 100° zwar das chemische Gleichgewicht zerstört wird, aber die Verwandtschaft beider Theile zu einander bei dieser Temperatur, wenn auch geschwächt, noch vorhanden ist. Daher ist das Schmelzen der Salze in ihrem Krystallwasser nichts anderes als eine Auflösung einer Verbindung (in welcher sich das Verhältnifs zwischen Salz und Wasser geändert) in dem noch überschüssigen Wasser, dessen Kochpunkt aber, wegen der Beziehung, in welcher es noch zur vorhandenen Verbindung steht, höher liegt, als es sonst der Fall seyn würde. Nur erst dann, nachdem diese Metamorphose im noch vorhandenen Krystalle vorgegangen ist, wird die Krystallform des

Digitized by Google

Alauns zerstört werden, die dem aufgehobenen Verhältnifs zwischen der schwefelsauren Kali-Thonerde und dem Wasser bei den gewöhnlich stattfindenden Bedingungen zukam. Das Schmelzen der Krystalle wird daher auch nur von dem Eintreten dieses veränderten Verhältnisses abhängen, ist eine Folge desselben und eine nur secundäre Erscheinung.

Steigert man die Temperatur von 20° zu 20° C., so fängt bei 120° C. die glasartige Masse an sich aufzublähen, und verwandelt sich in eine poröse undurchsichtige; das Wasser entweicht ebenfalls sehr langsam, und erst nach einem 12stündigen Erwärmen bei dieser Temperatur findet kein Gewichtsverlust mehr statt. Der Wasserverlust beträgt 36,094 Proc. vom Gewicht des Alauns.

Setzt man die Erwärmung bei 140°, 160° etc. fort, bis bei diesen bestimmten Graden kein Wasserverlust mehr eintritt, so ergiebt sich folgendes Resultat:

Bei	Gewichtsverlust auf 100 Th. krystallisirten Alaun.	Wassergehalt der entstandenen Verbindungen in Procenten.
20°	0	45,460
100	18,905	32,741
120	36,094	14,647
140	36,094	14,647
160	36,094	14,647
180	43,505	3,452
200	44,439	1,836

Berechnet man die diesen Wasserquanten entsprechenden Aequivalentzahlen, so lassen sich die den bestimmten Temperaturen entsprechenden und bei diesen sich bildenden chemischen Verbindungen zwischen der schwefelsauren Kali-Thonerde und Wasser durch folgende chemische Formeln darstellen:

Digitized by Google

Die Zusammensetzung der Verbindung

bei der gewöhnlichen Temper. durch $[\dot{K}\ddot{S}+\ddot{A}l\ddot{S}^3]+\dot{H}^{24}$

- 100° C. . . . . $[\dot{K}\ddot{S}+\ddot{A}l\ddot{S}^3]+\dot{H}^{14}$
- 120° bis 160° C. . . . . $[\dot{K}\ddot{S}+\ddot{A}l\ddot{S}^3]+\dot{H}^5$
- 180° C. . . . . $[\dot{K}\ddot{S}+\ddot{A}l\ddot{S}^3]+\dot{H}^1$
- 200° C. . . . . $[\dot{K}\ddot{S}+\ddot{A}l\ddot{S}^3]+\dot{H}^1$

Alle diese Verbindungen erscheinen, mit Ausnahme des Alauns, im amorphen Zustande. Die verschiedenen Wasserquanten zeigen die Totalwirkung des Doppelsalzes auf das Wasser bei den verschiedenen Temperaturgraden. Wie nun aber jedes einzelne Salz für sich im Doppelsalze auf das Wasser wirkt, und in welches Verhältnifs es zu jedem tritt, diefs ergiebt sich aus den Resultaten des Versuchs nicht. Das schwefelsaure Kali hat zwar allein keine Verwandtschaft zum Wasser, aber in seiner Verbindung mit der schwefelsauren Thonerde werden seine Eigenschaften so modificirt, dafs dann ganz andere Verhältnisse in Beziehung zum Wasser eintreten können.

Geht man von dem Verhältnifs, in welchem sich die schwefelsaure Thonerde mit Wasser verbindet, aus, so könnte man, ohne eben noch durch einen andern Grund dazu berechtigt zu seyn, das Verhältnifs, in welches jedes einzelne Salz zum Wasser tritt, auf folgende Weise durch die chemischen Formeln bezeichnen:

$$(\dot{K}\ddot{S}+\dot{H}^6)+(\ddot{A}l\ddot{S}^3+\dot{H}^{18})$$
$$(\dot{K}\ddot{S}+\dot{H}^2)+(\ddot{A}l\ddot{S}^3+\dot{H}^{12})$$
$$(\dot{K}\ddot{S}+\dot{H}^2)+(\ddot{A}l\ddot{S}^3+\dot{H}^3)$$
$$\dot{K}\ddot{S}+(\ddot{A}l\ddot{S}^3+\dot{H})$$
$$2\dot{K}\ddot{S}+(2\ddot{A}l\ddot{S}^3+\dot{H})$$

Das Wasser in den Alaunkrystallen, als Krystallwasser, spielt eine gedoppelte Rolle. In sofern nur unter sei-

Digitized by Google

nem Vorhandenseyn die Krystallform bestehen kann, legt es die qualitativen Eigenschaften des Doppelsalzes, eine bestimmte Gestalt anzunehmen, aus; in sofern es chemisch gebunden in ein bestimmtes quantitatives Verhältnifs zur schwefelsauren Kali-Thonerde tritt, drückt sich darin das Maafs der nach Aufsen wirkenden Kräfte des Doppelsalzes unter den bestehenden Umständen aus; die quantitativen Eigenschaften des wasserfreien Alauns zeigen sich in diesem bestimmten Maafsverhältnifs zum Wasser in ihrer Intensität.

Wird die Krystallform des Alauns durch erhöhte Temperatur aufgehoben, so ist auch *die chemische Bedeutung des Wassers in den einzelnen Verbindungen, die im amorphen Zustand erscheinen, eine andere, wie vorher.* Diese Verhältnisse vom Doppelsalz und Wasser, die sich bei anderen Salzen gewifs auch finden, sind in sofern von Wichtigkeit, als sich an ihnen empirisch nachweisen läfst, *dafs die Isomorphie eine allgemeine Eigenschaft ihrer Verbindungen ist, als welche sie sich schon aus der Natur der einfachen Stoffe erweist.*

XI. *Untersuchungen einiger Mineralien.*

(Diese Untersuchungen wurden sämmtlich im Laboratorio des Hrn. Prof. H. Rose angestellt.)

I. Untersuchung des Leucits und Analcims,

von Awdejew, Capitain beim Berg- u. Ingenieurcorps von St. Petersburg.

Die unerwartete Thatsache, dafs nicht allein in dem Feldspathe des vulkanischen Gebirges, sondern auch in dem des sogenannten Urgebirges neben dem Kali auch Natron enthalten ist [1]), machte es wünschenswerth auch andere Mineralien, in denen ein bedeutender Gehalt an

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LII S. 465.

Digitized by Google

Kali vorkommt, auf Natron zu untersuchen. Zu diesen gehört besonders der Leucit, der von diesem Alkali unter den Mineralien fast die gröfste Menge enthält, und in welchem das Kali auch zuerst von Klaproth in den mineralischen Substanzen entdeckt wurde.

Ich wandte zur Untersuchung den Leucit aus der Lava von der Somma bei Neapel an. Er kommt hier in grofsen reinen, stark durckscheinenden Krystallen mit Krystallen von grünem Augit eingewachsen vor. Das Resultat der Analysen war folgendes:

Kieselerde	56,05
Thonerde	23,03
Kali	20,40
Natron	1,02
Kalkerde	eine Spur
	100,50.

Es stimmt dieses Resultat im Allgemeinen mit dem der Analyse von Arfvedson überein [1]), nur dafs hier, wie selbst in der reinsten Abänderung des Feldspaths, in dem Adular, neben Kali eine, wiewohl kleine Menge von Natron enthalten ist.

Es lag nun die Vermuthung nicht fern, dafs auch die Mineralien, in welchen man einen bedeutenden Gehalt von Natron gefunden hatte, neben diesem auch Kali enthalten könnten, obgleich diefs in sofern unwahrscheinlich war, als es bekanntlich leicht ist, in bedeutenden Mengen von Natron kleine Mengen von Kali aufzufinden, während es schwierig ist, umgekehrt in einem Kalisalze einen geringen Natrongehalt zu entdecken. Ich habe auch in einem *Analcim*, dem Minerale, welches ich zu diesem Zwecke analysirte, kein Kali, oder nur eine äufserst geringe, nicht bestimmbare Menge aufgefunden.

Der Analcim, den ich untersucht, war von Lön Oen

1) Rammelsberg's Handwörterbuch, Theil I S. 389.

Digitized by Google

bei Brevig im südlichen Norwegen. Es kommt hier in grofsen weifsen, nur an den Kanten durchscheinenden Krystallen, die mit denen von der Seisser-Alp in Tyrol eine grofse Aehnlichkeit haben, in den Höhlungen des Zirconsyenits vor. Die zur Analyse angewandte Menge war von einem Krystallbruchstück genommen worden, welches nur eine Krystallisationsfläche zeigte, die indessen einen Flächeninhalt von zwei Quadratzoll hatte, woraus man auf eine bedeutende Gröfse des Krystalls schliefsen kann. Die Analyse ergab:

Kieselerde	55,16
Thonerde	23,55
Natron	14,23
Wasser	8,26
Kalkerde und Kali	eine Spur
	101,20.

Die Analyse des Analcims von Lön Oen stimmt also auch in der Zusammensetzung wie im Ansehn mit dem Analcim von der Seisser-Alp überein, obgleich das Vorkommen beider Mineralien ganz verschieden ist [1]).

Beide Mineralien, Leucit und Analcim, welche eine sehr analoge Zusammensetzung haben, lassen sich zwar leicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen, unterscheiden sich aber hinsichtlich ihres Verhaltens zu dieser Säure wesentlich darin, dafs durch dieselbe die Kieselsäure aus dem Leucit als Pulver ausgeschieden wird, während das Pulver des Analcims durch die Chlorwasserstoffsäure in eine steife Gallerte verwandelt wird.

II. Untersuchung eines Oligoklas von Arendal; von Rosales aus Cadix.

Dieser Oligoklas findet sich in aufgewachsenen Krystallen mit Pistazit. Die Krystalle sind gelblichweifs, nur an den Kanten durchscheinend, und in Rücksicht ihrer

1) Rammelsberg's Handwörterbuch, Theil I S. 23.

Digitized by Google

Form dadurch ausgezeichnet, dafs die schiefen Endflächen wie bei dem Albit (Periklin) vom St. Gotthardt vorherrschen. Das Vorkommen und das Ansehn der Krystalle ist verschieden von dem Oligoklas von Arendal, welchen vor einigen Jahren Hagen untersucht hat [1]), bei welchem die Krystalle in der Regel gröfser, grünlich weifs und ursprünglich mit Kalkspath bedeckt sind.

Das mittlere Resultat zweier Analysen des Hrn. Rosales, von welchen die eine vermittelst Fluorwasserstoffsäure, die andere vermittelst kohlensauren Natrons ausgeführt wurde, war folgendes:

		Sauerstoffgehalt.	
Kieselerde	62,70	32,57	
Thonerde	23,80	11,11	
Talkerde	0,02	0,01	
Eisenoxydul	0,62	0,14	
Kalkerde	4,60	1,29	3,65
Kali	1,05	0,17	
Natron	8,00	2,04	
	100,79.		

Die Sauerstoffmengen der Kieselerde, der Thonerde und der übrigen Basen verhalten sich ziemlich genau wie 1 : 3 : 9. Von allen bis jetzt untersuchten Oligoklasen enthält dieser die gröfste Menge von Kalkerde.

III. Untersuchung eines Oligoklases und eines Feldspathes, von Bodemann und Litton.

Beide Mineralien bilden in einem Gemenge mit rauchgrauem Quarz und schwarzem Glimmer einen grofskörnigen Granit, der zu Schaitansk im Ural gangförmig im Serpentin aufsetzt. Der Feldspath ist gelblichweifs, der Oligoklas grünlichweifs bis lauchgrün; beide Mineralien sind nur an den Kanten durchscheinend, aber sehr vollkommen spaltbar, und auf den Spaltungsflächen perlmut-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXIV S. 329.

Digitized by Google

terartig glänzend. Der Oligoklas zeigt auf der einen Spaltungsfläche eine deutliche, von der bekannten Zwillingsverwachsung herrührende Streifung.

Der Oligoklas wurde von Hrn. Bodemann aus Clausthal untersucht. Das Resultat von zwei Analysen war folgendes:

	Analyse vermittelst kohlensauren Natrons.	Analyse vermittelst Fluorwasserstoffsäure.
Kieselerde	64,23	
Thonerde	22,62	21,86
Kalkerde	2,36	2,79
Eisenoxyd	0,66	0,43
Talkerde	1,14	
Kali		1,06
Natron		7,98.

Das Mittel aus beiden Analysen ist also folgendes:

Kieselerde	64,25
Thonerde	22,24
Eisenoxyd	0,54
Kalkerde	2,57
Talkerde	1,14
Kali	1,06
Natron	7,98
	99,76.

Die Zusammensetzung ist die des von Berzelius zuerst unterschiedenen Oligoklases (Natronspodumen).

Der Gehalt an Kieselerde ist nur ein wenig gröfser, als derselbe von andern Chemikern in andern Oligoklasen gefunden worden ist [1]).

Der Feldspath wurde vom Hrn. Litton aus Tenessée untersucht. Die Resultate seiner Untersuchungen sind folgende:

1) Rammelsberg's Handwörterbuch, Theil II S. 4.

Digitized by Google

	Analyse vermittelst kohlensauren Natrons.	Analyse vermittelst Fluorwasserstoffsäure.
Kieselerde	65,82	
Thonerde	19,00	19,31
Kalkerde	0,34	0,33
Talkerde	0,07	
Kali		12,25
Natron		3,30.

Das Mittel aus beiden Analysen ist also folgendes:

Kieselerde	65,82
Thonerde	19,15
Kalkerde	0,33
Talkerde	0,07
Kali	12,25
Natron	3,30
	100,92.

Dieser Feldspath enthält also neben Kali auch Natron, wie dieſs auch schon hinlänglich andere Untersuchungen gezeigt haben [1]).

IV. Analyse eines Glimmers vom Vesuv; von C. Bromeis aus Cassel.

Der untersuchte Glimmer fand sich in ziemlich grofsen aufgewachsenen Krystallen von licht gelblichgrüner Farbe auf einem Auswürfling des Vesuvs. Leider ist es unterlassen worden, vor der Analyse die optischen Eigenschaften dieses merkwürdigen Glimmers zu untersuchen.

Es konnte bei der Analyse keine Spur von Fluorwasserstoffsäure gefunden werden. Aufser einer Untersuchung auf Fluor wurde das Mineral noch zwei anderen Untersuchungen unterworfen, die eine vermittelst koh-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LII S. 465.

Digitized by Google

kohlensauren Natrons, die andere vermittelst Fluorwasserstoffsäure. Als mittleres Resultat von diesen beiden Analysen ergab sich im Hundert:

		Sauerstoff.
Kieselerde	39,75	20,65
Talkerde	24,49	8,36
Thonerde	15,99	7,47
Kali	8,78	1,49
Eisenoxyd	8,29	2,54
Kalkerde	0,87	0,24
Glühverlust	0,75	
Unzersetztes Mineral	0,10	
	98,62.	

Der Sauerstoffgehalt des Eisenoxyds und der Thonerde zusammengenommen (10,01) ist gleich dem der Talkerde, der Kalkerde und des Kalis (10,66); der Sauerstoffgehalt der Basen zusammengenommen, ist gleich dem der Kieselsäure. Der untersuchte Glimmer hat daher ganz die Zusammensetzung der einaxigen Glimmerarten, welche durch die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\dot{K}^3\\ Mg^3\\ Fe^3\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\dddot{Al}\\ \dddot{Fe}\end{matrix}\right\}\ddot{Si}$$

ausgedrückt werden kann. Am meisten Aehnlichkeit hat er in der Zusammensetzung mit dem Glimmer von Monroe bei New-York, analysirt durch v. Kobell [1]).

V. Untersuchung des Okenits, angeblich von Island; von v. Würth aus Wien.

Dieser Zeolith, in fasrigen, excentrisch zusammengehäuften Zusammensetzungs-Stücken, zeichnete sich durch bedeutende Härte und Zähigkeit aus, weshalb er sich nur

1) Rammelsberg's Handwörterbuch, Theil I S. 262.

Digitized by Google

schwer zu einem Pulver zerreiben liefs, das sich übrigens leicht durch Salzsäure zerlegen liefs.

Das Resultat der Analyse war:

		Sauerstoffgehalt.
Kieselerde	54,88	28,52
Kalkerde	26,15	7,34
Natron	1,02	0,26
Thonerde	0,46	0,22
Wasser	17,94	15,95
	100,45.	

Man sieht, dafs diefs dieselbe Zusammensetzung ist, die der von v. Kobell zuerst untersuchte Okenit von Grönland hat, und den Connel später in Mineralien von den Farör-Inseln entdeckte [1]).

VI. Ueber die Zusammensetzung des Strahlzeoliths; von Mofs aus Philadelphia.

Bei einer Untersuchung des Strahlzeoliths (Desmins) von den Farör-Inseln wurden folgende Resultate erhalten:

	I.	II.
Kieselerde	56,93	57,18
Thonerde	16,54	16,44
Kalkerde	7,55	7,74
Kali	0,20	0,32
Natron	1,54	1,11
Wasser	17,79	17,79
	100,55	100,58.

Die Resultate dieser Analyse stimmen besser, als die anderen bekannten mit der für diesen Zeolith von Berzelius aufgestellten Formel: $\dot{C}a\dddot{S} + \dot{A}l\dddot{S}i^3 + 6\dot{H}$ [1])

1) Rammelsberg's Handwörterbuch, Theil II S. 23.

2) Rammelsberg's Handwörterbuch, Theil II S. 183.

Digitized by Google

überein, nur dafs ein kleiner Theil von Kalkerde in demselben durch Kali und Natron ersetzt ist.

VII. Analyse eines Buntkupfererzes; von Th. Bodemann.

Das Buntkupfererz war von Bristol in Connecticut; es war derb. Die Analyse desselben geschah, nach dem von Plattner (diese Ann. zweite Reihe, Bd. XVII S. 351) eingeschlagenen Wege; es wurden 2,4059 Grm. zur Analyse angewandt.

Es wurden davon erhalten 0,001 Grm. Quarz als Rückstand, 0,015 Grm. Schwefel in Substanz, 4,380 schwefelsaure Baryterde, ferner 0,4045 Grm. Eisenoxyd und 1,8942 Grm. Kupferoxyd.

Danach berechnete sich sodann der Bestand in 100 Theilen:

25,70	Schwefel
62,75	Kupfer
11,64	Eisen
0,04	Quarz
100,13.	

Zur Controle bestimmte ich aus 2,2335 Grm. des Erzes noch einmal den Eisen- und Kupfergehalt, und erhielt 0,0005 Grm. Quarz als Rückstand, 0,3676 Grm. Eisenoxyd und 1,753 Grm. Kupferoxyd oder:

0,02	Quarz
62,65	Kupfer
11,42	Eisen, dazu obige addirt
25,70	Schwefel
99,79.	

Plattner fand nun in dem derben Buntkupfererze von der Woitzkischen Grube in der Nähe des weifsen Meeres:

Digitized by Google

25,058	Schwefel
63,029	Kupfer
11,565	Eisen
99,652	

und giebt danach die Formel $\dot{Cu}^5 \dddot{Fe}$, welche, auf 100 berechnet:

25,771	Schwefel
63,366	Kupfer
10,863	Eisen
100,000	

liefert.

Auch führt Rammelsberg in seinem Handwörterbuche des chemischen Theils der Mineralogie, S. 138 (aus *Afh. i Fys. IV. p.* 362) die Analyse eines Buntkupfererzes von Vestanforfs-Kirchspiel in Westmanland, nach Hisinger an, welcher dasselbe aus:

63,334	Kupfer
11,804	Eisen
24,696	Schwefel
99,834	

bestehend fand.

Es zeigt also die Zusammensetzung dieser drei derben Buntkupfererze von so entfernten Fundorten eine sehr nahe merkwürdige Uebereinstimmung.

Hr. Litton fand bei Wiederholung der Untersuchung dieses Buntkupfererzes folgendes Resultat:

Schwefel	26,65
Kupfer	61,22
Eisen	11,91
Quarz	0,16
	99,94.

Digitized by Google

VIII. Untersuchung eines dunklen Rothgültigerzes aus Mexico; von C. Th. Böttger aus Eisleben.

Das untersuchte Rothgültigerz ist von Malaroche bei Zacatecas in Mexico, wo es derb in Kalkspath eingewachsen vorkommt. Sein specifisches Gewicht fand ich 5,89 bei 21° C. Die chemische Analyse wurde auf die bekannte Weise mittelst Chlorgas angestellt, und das Rothgültigerz dafür zuvor durch Salzsäure von dem eingemengten Kalkspath gereinigt. Die Untersuchung ergab:

Silber	57,45
Antimon	24,59
Schwefel	17,76
	99,80.

Das Rothgültigerz von Malaroche hat demnach ganz dieselbe Zusammensetzung wie das von v. Bonsdorf analysirte dunkle Rothgültigerz.

IX. Untersuchung eines Fahlerzes von Durango in Mexico; von C. Bromeis.

Das Stück, von welchem ein Theil zur Untersuchung angewandt wurde, ist derb, von stahlgrauer, in's schwärzlich bleigraue übergehender Farbe, von starkem metallischem Glanze und unebenem Bruche. Die Farbe des Strichs ist graulichschwarz.

Die Analyse wurde durch Hrn. C. Bromeis auf die bekannte Weise vermittelst Chlorgas angestellt. Das Resultat derselben war folgendes:

Digitized by Google

Schwefel	23,76
Kupfer	37,11
Eisen	4,42
Zink	5,02
Blei	0,54
Silber	1,09
Antimon	25,97
Unzersetztes Mineral	0,47
	98,38.

Diese Zusammensetzung zeigt, dafs das Mineral wohl ein wirkliches Fahlerz sey. Sie stimmt mit der von mehreren untersuchten krystallisirten Fahlerzen überein, namentlich mit der von Kapnick in Siebenbürgen [1]). Auffallend nur ist der Strich, der nicht wie bei zinkhaltigen Fahlerzen röthlichbraun ist. Diefs rührt indessen wohl von einer geringen Menge von Bleiglanz her, der mit dem Mineral so innig gemengt seyn mufs, dafs er darin nur durch das Resultat der Analyse vermuthet werden kann, die einen geringen Bleigehalt angiebt, der bestimmt bei allen untersuchten krystallisirten Fahlerzen fehlt.

XII. *Untersuchung eines krystallisirten Hüttenproductes, gefallen bei der Bleiarbeit in Freiberg; von C. Kersten.*

Dieses interessante Product fand sich beim Ausbrennen auf der Sohle eines Bleiofens auf der Muldner Schmelzhütte. Das untersuchte Stück hatte nahe 4 Zoll im Quadrat, und war auf der Oberfläche mit sehr vielen, 3 bis 4 Linien langen, dünnen spiefsigen Krystallen bedeckt. Mein Hr. College, Prof. Naumann sen., hatte die Gefälligkeit folgende Charakteristik von demselben zu entwerfen.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XV S. 577.

Digitized by Google

Farbe: stahlgrau, dem weifslichen Bleigrau etwas genähert.

Glanz: metallisch.

Strich: glänzend.

Härte: =3 (wie Kalkspath).

Specifisches Gewicht: dasselbe wurde von mir zu 9,21 gefunden.

Tenacität: geschmeidig, doch bei dem Ritzen der Krystallflächen noch etwas Pulver gebend, übrigens hämmer- und streckbar.

Krystallform (Fig. 11 Taf. II)*:* breite, dünne, spiefsige Säulen, gebildet von zwei sehr vorherrschenden, und vier sehr untergeordneten Flächen, welche letztere *paar*weise zwischen den ersteren liegen, jedoch *nicht* gleich geneigt sind; die eine, *a*, bildet mit *c* ungefähr 144°, die andere, *b*, mit *c* ungefähr 133°. $b : a = 97°$.

Hiernach ist das Krystallsystem entweder monoklinoëdrisch mit säulenförmiger Verlängerung nach der Orthodiagonale (wie beim Epidot), oder triklinoëdrisch. Da die säulenförmigen Krystalle mit ihren Enden immer in einander gewachsen sind, so läfst sich von Endkrystallisation etwas nicht beobachten.

Beim Erhitzen in einer an beiden Enden offenen Glasröhre schmelzen die Krystalle, aber schwieriger als reines Blei; die entstandene Kugel bedeckt sich mit Oxyd, und an den Wänden der Glasröhre, oberhalb der Probe, bildet sich ein leichter weifser flüchtiger Beschlag.

Auf Kohle schmelzen die Krystalle ziemlich leicht, wobei erstere anfänglich mit Antimonoxyd und Zinkoxyd, später auch mit Bleioxyd beschlagen wird. Gleichzeitig entwickelt sich ein schwacher Arsenikgeruch. Werden die Krystalle mit Borax im Reductionsfeuer auf Kohle geschmolzen, so erhält man ein durchsichtiges, ungefärbtes Glas. Als dasselbe hierauf am Platindrahte im Oxydationsfeuer geschmolzen wurde, erlitt es keine Veränderung.

Digitized by Google

Der Gang der quantitativen Analyse war folgender:

5 Grm. der zerkleinten Krystalle wurden mit verdünnter Salpetersäure digerirt, bis diese keinen Angriff mehr zeigte. Hierauf wurde die Auflösung von dem weifsen Rückstande abgegossen und letzterer mit rauchender Salpetersäure digerirt, um aus ihm alles Blei auszuziehen. Diese Auflösung wurde nun von dem Rückstande abfiltrirt, und dieser so lange mit kochendem Wasser ausgesüfst, bis dieses nicht mehr auf Blei reagirte. Der Rückstand wurde geglüht und aus der erhaltenen antimonigen Säure das Antimon berechnet. Aus der salpetersauren Auflösung fällte man, nach Entfernung des Säureüberschusses durch Abdampfen, mittelst Schwefelsäure das Bleioxyd, worauf die Auflösung nahe zur Trocknifs verdampft, mit Wasser verdünnt, sodann die kleine Menge schwefelsaures Bleioxyd abfiltrirt, und das Kupfer durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen wurde. Das Schwefelkupfer wurde durch Rösten in Kupferoxyd verwandelt und aus der rückständigen Flüssigkeit das Zink durch Schwefelammonium gefällt u. s. w. Der Silbergehalt wurde durch Abtreiben ermittelt.

100 Theile der Krystalle wurden auf diese Weise zusammengesetzt gefunden aus:

90,10	Blei
6,48	Antimon
1,50	Kupfer
1,42	Zink
0,24	Silber
	Spuren Arsenik, Schwefel und Nickel
99,74.	

(Jahrbuch für den Sächs. Berghüttenmann auf 1842; vom Hrn. Verfasser mitgetheilt.)

Digitized by Google

XIII. *Einige neue Versuche über die Natur des elektrischen Funkens*; *von G. Osann.*

Zur Anstellung der nachfolgenden Versuche wurde ich durch zwei ältere bereits bekannte veranlafst, welche ich des Zusammenhangs wegen zuvörderst beschreiben will.

1) Bringt man ein Kartenblatt oder ein Stück Pappe zwischen die beiden Kugeln eines Henley'schen allgemeinen Ausladers, und läfst hiedurch einen Verstärkungsschlag gehen, so wird es durchbohrt, und man gewahrt eine runde Oeffnung, deren Weite sich nach der Stärke des Schlages richtet. Betrachtet man die Oeffnung genauer, so beobachtet man, dafs an beiden Seiten derselben sich Ränder von Papiererhöhungen vorfinden.

2) Wird anstatt der Pappscheibe oder des Kartenblatts ein Stück Stanniol genommen, so findet man nach geschehenem Durchschlag dasselbe an zwei Stellen durchbohrt. An den Randerhöhungen der beiden entstandenen Löcher gewahrt man deutlich die entgegengesetzte Richtung, in welcher sich die beiden entgegengesetzten Ströme bewegt haben. Man findet, dafs das eine Loch nach der einen, das andere nach der entgegengesetzten Seite durchschlagen ist.

Diese Versuche oberflächlich aufgefafst, scheinen sehr leicht nach der gangbaren Theorie erklärt werden zu können. Man könnte sagen, der zweite Versuch gebe einen unmittelbaren Beweis für das Vorhandenseyn beider Elektricitäten ab, da die beiden Oeffnungen nur durch zwei Kräfte entstehen konnten; und die beiden Randerhöhungen im ersten Versuch zeigen ebenfalls, dafs zwei Kräfte nach entgegengesetzten Richtungen durchbohrt haben. Betrachten wir sie jedoch mit geschärftem Blick, so leuchtet ein, dafs dieſs keineswegs der Fall ist. Nach

Digitized by Google

unserer gewöhnlichen Annahme ist der elektrische Funke eine Vereinigung der beiden Elektricitäten. Wenn nun diese Vereinigung vermöge ihrer Anziehungskräfte geschieht, so sieht man nicht ein, warum, wenn ein Leiter zwischen den beiden Kugeln des Ausladers sich befindet, die Vereinigung nicht in einer Oeffnung geschieht, und eben so begreift man nicht recht, warum auf beiden Seiten der Oeffnung im Kartenblatt Randerhöhungen entstehen.

Bevor ich meine über diesen Gegenstand angestellten Versuche beschreibe, will ich bemerken, dafs ich mich zur Anstellung derselben einer doppelscheibigen Elektrisirmaschine bediente, deren Scheiben eine jede 4′ im Durchmesser hat. Zur Ladung wurde eine elektrische Flasche von 1′ Durchmesser und $1\frac{1}{2}$′ Höhe angewendet, Dem Henley'schen allgemeinen Auslader wurde folgende Einrichtung gegeben. An der Hülse, in welcher sich die verschiebbare Stange des Ausladers befindet, wurde ein längliches Stückchen Kartenblatt mit einer Eintheilung in Millimeter angebracht. Diese Vorrichtung hatte den Zweck, den Abstand der Kugeln zu messen. Alle übrigen Theile blieben unverändert.

Bei diesen Versuchen kommen zwei Umstände in Betracht, nämlich die Wirkung des Mittels, in welchem die Versuche vorgenommen werden, und die Beschaffenheit der Stoffe, durch welche der elektrische Funke schlägt.

1) *Erste Reihe von Versuchen, bei welchen verschiedene Substanzen als Durchschlags-Mittel angewendet wurden.*

1) Zwischen den beiden Kugeln des Ausladers wurde ein Stückchen Stanniol senkrecht aufgestellt und die Kugeln damit in dichte Berührung gebracht. Es wurden hierauf elektrische Schläge aus der Flasche hindurchgeführt, der erste, nachdem die Maschine 15 Mal umgedreht worden war, der zweite nach 30maliger Umdrehung, der dritte

Digitized by Google

nach 45maliger. Das Stanniolblatt hatte durch diese elektrischen Schläge nicht die geringste Veränderung erlitten.

2) *a*) Die beiden Kugeln wurden jetzt $\frac{1}{7}$ Millimeter von einander entfernt und das Stanniolblatt dazwischen gebracht. Ein Schlag nach 15maliger Umdrehung gab zwei Löcher über einander. An beiden Löchern konnte man deutlich sehen, dafs sie in entgegengesetzter Richtung durchgeschlagen waren.

b) Bei 30maliger Umdrehung. Zwei fast gleich grofse Löcher, das negative etwas gröfser und umgeben mit einer braunen Einfassung, wahrscheinlich von suboxydirtem Zinn.

c) Bei 45 Umdrehungen erhielt ich dasselbe Resultat, nur waren die Löcher etwas gröfser. Diefsmal war um die positive Oeffnung die Bräunung stärker als um die negative.

3) Versuche mit Spitzen. Es wurden die Kugeln des Entladers heruntergenommen und an die Stelle derselben Stecknadeln befestigt.

a) Bei unmittelbarer Berührung der Spitzen und 30maliger Umdrehung. Man erhielt ein längliches Loch, so, als wenn zwei in eins zusammengefallen wären.

b) Ein zweiter Versuch gab nur ein Loch, welches auf der positiven Seite gebräunt war.

4) *a*) Bei einem Abstand von 1 Millimeter. Zwei zusammenstehende Löcher neben einander.

b) Bei 40maliger Umdrehung nur ein Loch.

5) *a*) Abstand 1 Millimeter. Das Stanniolblatt in der Form ⌊ dazwischengesteckt, gab nur ein Loch, jedoch ein längliches.

b) Der Versuch wiederholt, gab genau dasselbe Resultat.

c) Es wurden die Kugeln so weit von einander entfernt, dafs ihr Abstand 3 Centimeter ausmachte, und in der Mitte zwischen ihnen wurde senkrecht das Stanniolblatt befestigt. Hierauf wurde nach 20maliger Umdrehung der Verstärkungsschlag hindurchgeführt. Unter

Digitized by Google

drei Versuchen dieser Art gaben zwei nur ein Loch und einer zwei dicht neben einander befindliche.

6) Um nichts zu unterlassen, was bei diesen Versuchen durch die Form bedingt werden könnte, wurden die Durchschläge auch zwischen leitenden Platten vorgenommen.

Aus je drei Kupferplatten von 2″ Durchmesser einer Volta'schen Säule wurden durch Aufeinanderlegen, Umlegen eines Streifens Pappe und Zusammenbinden zwei Cylinder gebildet. Die äufsersten Platten waren aufserdem noch mit Stanniol überzogen. Sie wurden nun auf dem Rand einander gegenübergestellt und folgende Versuche angestellt.

a) Zwischen beiden wurde ein Stanniolblatt gefügt, und die Combination zwischen die Kugeln des Ausladers gebracht. Diese berührten die hinteren Seiten des Cylinders. Die Berührung war unmittelbar. Nach einem Schlag von 30maliger Umdrehung wurde geöffnet. Das Stanniolblatt war an mehreren Stellen durchschlagen.

b) Bei einem Abstand von 1 Millimeter. Das Stanniolblatt war an zwei, sehr weit von einander entfernten Stellen mit entgegengesetzter Richtung durchschlagen.

c) Abstand von 2 Millimeter. An dem Rand durchgeschlagen mit entgegengesetztem Durchschlag, die beiden Löcher diametral entgegengesetzt, der positive Durchschlag stärker als der negative, ersterer mit brauner Einfassung umgeben.

d) Bei 5 Millimeter Abstand erhielt ich bei zwei Versuchen dasselbe Resultat wie in *c*.

2) *Versuche mit Kartenblättern und anderen der Elektricität Widerstand leistenden Körpern.*

a) Zwischen den zwei Kugeln des Ausladers wurde in senkrechter Richtung ein Kartenblatt gesteckt, und zwar so, dafs vollkommene Berührung stattfand. Nachdem die Flasche durch 15malige Umdrehungen geladen war, wurde der Schlag durchgeführt. Man fand eine Oeffnung mit Randerhöhungen auf beiden Seiten.

Digitized by Google

b) Bei 1 Millimeter Abstand und gleicher Anzahl Umdrehungen dasselbe Resultat.

c) Bei Spitzen und 15maliger Umdrehung. Ein Loch mit gröfseren Randerhöhungen als in *b*.

d) Bei Anwendung von Metallplatten in verticaler Stellung, zwischen welchen das Kartenblatt sich befand. Ein Durchschlag mit beiderseitigen Randerhöhungen.

Diese Versuche haben mich zu folgender Ansicht über den elektrischen Funken geführt.

Der elektrische Funke ist nicht das dynamische Product beider Elektricitäten. Jede der beiden Elektricitäten hat ihren eigenen Funken. Die Funken haben keine Anziehung zu einander, sondern verhalten sich gegen einander, wie elektrische Ströme, von welchen Ampère gezeigt hat, dafs gleichlaufende sich anziehen, entgegengesetzt sich bewegende sich abstofsen. Fallen beide Funken in einem zusammen, wie diefs der Fall in der atmosphärischen Luft ist, so hat diefs seinen Grund in dem Widerstand, welchen das zwischen befindliche Mittel den Funken entgegensetzt.

Man erinnere sich der Versuche mit dem Stanniolblatt. Befindet sich diefs dicht zwischen beiden Kugeln, so schlägt der Funke zwei Löcher, ist aber die Entfernung beträchtlich, so entsteht nur ein Funke, welcher auch nur ein Loch bohrt. Man sieht hier deutlich, dafs wo auf einem gröfseren Weg ein gröfserer Widerstand zu überwinden ist, beide in einem zusammenfallen.

Um diese Ansicht ferner zu begründen, wurden folgende Versuche angestellt.

a) Zwischen die Kugeln des Ausladers wurde ein Stanniolblatt gebracht, und durch dieses ein Funke durchgeschlagen. Hierauf wurde das Blatt um $\frac{1}{2}$ Millimeter verrückt, und alsdann ein Schlag von derselben Stärke hindurchgeführt. Als das Blatt hervorgezogen wurde, fand man es an zwei Stellen durchschlagen. Dasselbe Resultat erhielt man bei jeder nächsten Verrückung des Blattes. Es hatte demnach das Blatt dem elektrischen Fun-

Digitized by Google

ken keinen Widerstand geleistet. Es war überall durchschlagen worden, wo das Blatt die Kugeln berührt hatte.

b) Es wurde nun ein Kartenblatt von 0,6 Millimeter Dicke angewendet und ein Funke der Flasche von 15maliger Umdrehung durchgeschlagen. Es wurde hierauf um 1 Millimeter verschoben und ein Schlag von gleicher Stärke hindurchgeführt. Als das Blatt herausgenommen wurde, fand man es blofs an einer Stelle durchlöchert. Demnach hatte der zweite elektrische Funke kein neues Loch durchschlagen, sondern hatte einen Umweg gemacht und war durch das bereits vorhandene durchgegangen.

Dieser Versuch wurde bei verschiedenen Entfernungen wiederholt, und als die Entfernung, bei welcher bei der Stärke von 15 Umdrehungen der zweite elektrische Funke ein Loch durch das Kartenblatt schlug, folgende Werthe gefunden: 3,5 Millim., 4,5 Millim., 4,6 Millim. und 4,3 Millim.

c) Es wurden nun zwei Kartenblätter auf einander geleimt. Die Flasche wurde mit 30 Umdrehungen geladen, und die beiden Kartenblätter, nachdem der Leim völlig ausgetrocknet war, zwischen die Kugeln gebracht. Die Entfernung des zweiten Lochs von dem ersten wurde gefunden zu 8,1 Millim., in einem zweiten Versuch zu 7,1, in einem dritten zu 7,1.

d) Bei drei zusammengeleimten Kartenblättern war die Entfernung beider Löcher 11,1 Millim., 12,1, 10,9.

Mit Einleuchtentheit geht aus diesen Versuchen hervor, wie die Gröfse des Umweges, welchen der elektrische Funke nimmt, mit der Gröfse des Widerstandes wächst.

e) Bei Anwendung eines auf beiden Seiten mit Siegellackauflösung überzogenen Papiers erhielt ich bei einem Versuch ein Loch, bei einem zweiten zwei.

f) Kautschuckplatten wirkten vollkommen isolirend. Der elektrische Funke lief längs der Oberfläche hin, und

Digitized by Google

vereinigte sich an dem Rand mit dem von der entgegengesetzten Seite kommenden. Es verhielt sich also wie Glas. Diese Eigenschaft des Kautschucks ist interessant, und dürfte zu practischen Anwendungen Veranlassung geben.

Der Versuch *e*, bei welchem einmal der elektrische Funke zwei Löcher gebohrt hatte, veranlafste mich noch, einige Versuche mit Pappscheiben anzustellen. Es wurde eine nasse Pappscheibe zwischen die Kugeln gebracht, und hierauf wie gewöhnlich verfahren. Der Erfolg war, dafs das Loch viel gröfser war und die Randerhöhungen viel bedeutender.

Um diesen Versuch richtig zu verstehen, mufs ich noch einen anderen erwähnen, der damit im nahen Zusammenhang steht. Bringt man die Kugeln des Ausladers dicht über die Oberfläche von Wasser, und nähert, nachdem der eine Theil in Verbindung mit dem äufseren Beleg gebracht worden ist, den andern mittelst der Kette dem Knopf der geladenen Flasche, so sieht man, noch bevor der Schlag erfolgt, wie das Wasser sich unter den positiven Knopf hebt und in Folge von Anziehung sich hin und her bewegt. Auch unter den negativen Knopf bemerkt man eine ähnliche Bewegung, obwohl schwächer. Eben so, wenn man auf eine Glastafel Schwefelblumen streut, so werden diese von den positiven Kugeln angezogen, und eben so werden Theile von Mennige angezogen, welche man unter die negative Kugel des Ausladers bringt; letztere Anziehung ist jedoch schwächer.

Aus diesen Versuchen geht nun mit Einleuchtenheit hervor, dafs, bevor der Durchschlag geschieht, die Theile, welche sich auf der Oberfläche der Pappscheibe befinden, angezogen, und hierdurch die Stelle aufgelockert wird, worauf dann an dieser verhältnifsmäfsig dünner gewordenen Stelle der Durchschlag geschieht. Die Randerhöhungen sind, dieser Ansicht zu Folge, nicht durch

Digitized by Google

die in entgegengesetzter Richtung wirkenden elektrischen Funken hervorgebracht, sondern sind die Wirkungen der Anziehung beider Elektricitäten, bevor der Durchschlag geschieht. Auf diese Weise heben sich die Widersprüche, welche bei der früheren Erklärung entstanden, vollkommen.

3) *Versuche über das Durchschlagen des elektrischen Funkens durch Stanniolblätter in Flüssigkeiten und Gasarten.*

Es wurden in eine hohle Glaskugel zwei Drähte eingekittet, welche um eine gewisse Gröfse, die ich glaube zu 1 Millimet. annehmen zu können, von einander abstanden. Nachdem diese mit nachfolgenden Flüssigkeiten angefüllt waren, wurde ein Stanniolblatt zwischen beide Drähte gebracht, und dann die Durchschläge mit elektrischen Funken versucht. Bei allen wurden Flaschenschläge angewandt, nachdem die Maschine 15 Mal umgedreht worden war.

1) In Wasser wurden durch den Durchschlag zwei Löcher hervorgebracht.

2) In Weingeist von 34° B. wurden zwei verhältnifsmäfsig grofse hervorgebracht, wobei das, welches durch die positive Elektricität entstanden war, besonders grofs und die Stelle rings um das positive Loch ganz zerknittert war.

3) In Terpenthinöl von 0,88 spec. Gewicht, zwei grofse Löcher, von welchen das positive sehr stark war.

4) In einer gesättigten Kochsalzlösung schlug der Funke nur ein Loch hindurch. Der Durchschlag war in zwei Versuchen von entgegengesetzter Richtung, einmal von der positiven Seite, ein ander Mal von der negativen Seite kommend.

5) In einer Auflösung von kohlensaurem Kali vom spec. Gewicht 1,28 schlug der Funke nur ein Loch durch.

6) In einer Auflösung von kohlensaurem Natron von 1,10

Digitized by Google

1,10 spec. Gewicht schlug der Funke ein grofses Loch hindurch.

7) In einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd von 1,28 spec. Gewicht schlug der Funke nur ein Loch.

Aus diesen Versuchen geht das interessante Resultat hervor, dafs in Flüssigkeiten, welche durch die Elektricitäten leicht zersetzt werden oder leitend für sie sind, nur ein Loch geschlagen wird, hingegen in Flüssigkeiten, welche isolirend sind, zwei. Man wird demnach aus dieser Eigenschaft erkennen können, *ob eine Flüssigkeit leitend und zersetzbar sey.*

Auch mit Gasarten wurden einige Versuche angestellt; ich bediente mich hierzu einer eigenen Vorrichtung. Sie bestand in einem blechernen Cylinder, unten und oben mit zwei Oeffnungen versehen. Von unten wurde das Gas hineingeleitet. Aus der oberen ging eine prismatische Röhre unter Wasser, durch welche das Gas geleitet und aufgefangen werden konnte. In der Mitte des Cylinders waren an beiden Seiten dicke Kupferdrähte eingelöthet, welche im Innern ungefähr 1 Millimet. von einander abstanden. Der eine ging durch eine Glasröhre; über demselben befand sich ein Glasstängelchen, an welches die Stanniolblätter aufgehängt wurden. Die untere Oeffnung wurde mit einem Gasapparat in Verbindung gesetzt, und die Versuche nicht eher vorgenommen, als bis sich das durchgehende Gas rein von atmosphärischer Luft erwiefs. Der Funke wurde nach 20maliger Umdrehung genommen.

1) In Wasserstoffgas entstanden an der Durchgangsstelle mehrere kleine Löcher.

2) In Sauerstoffgas entstanden durch den Durchschlag zwei grofse Löcher, wovon das gröfsere dem positiven Funken angehörte.

3) In atmosphärischer Luft, welche mit Wassergas angefüllt war, entstand ein grofses Loch, bei wel-

Digitized by Google

chem unter drei Funken der Durchschlag zwei Mal von der positiven Seite gekommen war.

Da unter den gewöhnlichen Verhältnissen der elektrische Funke in der atmosphärischen Luft zwei Löcher bohrt, so ist klar, dafs beim letzten Versuch der in dem Cylinder befindliche Wasserdampf leitend gewirkt hatte, das Gas sich also verhalten hatte, wie eine leitende Flüssigkeit zu einer isolirenden.

Diese Versuche mit Gasarten sollen demnächst wiederholt und erweitert werden. Sie sind interessant, weil sie uns zeigen, wie mittelst dieses einfachen Verfahrens Etwas über die verschiedenen Leitungsvermögen derselben für die Elektricität ausgemittelt werden kann. Wir werden durch sie zu dem Ergebnifs geführt werden, dafs die Isolationskraft der Gasarten nicht bei allen gleich stark, sondern verschieden ist.

Ich erlaube mir schliefslich noch folgende Bemerkung zu machen. Wenn man die beiden Löcher vergleicht, welche die elektrischen Funken durch Stanniol schlagen, so sieht man deutlich, dafs die Oeffnungen des positiven Funkens gröfser sind, als die des negativen. Um diese Beobachtung zu einem Versuch zu erheben, wurde folgendermafsen verfahren.

Eine Scheibenmaschine, deren Durchmesser $2\frac{1}{7}'$ betrug und eine viel schwächere Wirkung hatte, als die, welche ich bisher angewendet, wurde hierzu gebraucht. Nachdem mehrere Versuche damit angestellt worden waren, fand ich, dafs ein Verstärkungsschlag, welcher einer Ladung von 10maliger Umdrehung entsprach, von der positiven Seite ein Loch durchbohrt, von der negativen hingegen nur eine Vertiefung bewirkt hatte. Leichter als mit Stanniol kann man diesen Punkt erreichen, wenn man statt desselben eine Platte Tabacksblei anwendet.

Digitized by Google

XIV. *Das Funkeln der Sterne, eine subjective Gesichtserscheinung;*
von Dr. Steifensand in Crefeld.

Das Funkeln oder Flimmern der Sterne ist ein so schönes und auffallendes Phänomen, dafs man sich wundern mufs, wie dasselbe bei den sonst so eifrigen und erfolgreichen Forschungen in dem mannigfaltigen Gebiete ähnlicher oder verwandter Sinneserscheinungen bisher so wenig beachtet bleiben und man sich bei einer so wenig befriedigenden Erklärung begnügen konnte. So viel mir bekannt, hat man dasselbe bis jetzt als eine rein objective, auf besonderen Verhältnissen und Zuständen der Atmosphäre beruhende Erscheinung betrachtet, indem man annimmt, dafs sie durch Bewegungen in der Luft und dadurch entstehende Veränderungen in der Strahlenbrechung erzeugt werde, ähnlich derjenigen, wo wir über einer erhitzten Fläche die jenseits derselben gelegenen Gegenstände in einer zitternden Bewegung sehen, die von dem Aufsteigen der erhitzten Luft durch die kälteren Luftschichten hervorgebracht wird [1]). Dafs der Zustand der Atmosphäre auf die Erscheinung Einfluſs hat, davon konnte man sich leicht überzeugen, da die Sterne bei reiner Luft, wie in heiteren Winternächten, stärker funkeln, als wo dieselbe unklar und weniger durchsichtig ist. Aber eben dieser Umstand, dafs sie in kalten Winternächten, wo der Unterschied der Wärme in den tieferen und höheren Luftschichten weniger grofs ist, so wie auf den höchsten Bergen, wo man dieselbe beobachtete, am deutlichsten und lebhaftesten ist, mufste einer solchen Ansicht schon als nicht sehr günstig erschei-

1) S. Gehler's physikal. Wörterb. Bd. IV, Art. Funkeln der Sterne, von Brandes.

Digitized by Google

nen. Denn dafs dort, bei heiterem Frostwetter, wie Brandes meint, das lebhafte Funkeln vielleicht zum Theil durch die alsdann oft in der Luft zahlreich herabfallenden höchst feinen Eisblättchen veranlafst werde, kann nichts zur Erklärung der Erscheinung im Allgemeinen beitragen. Besonders wäre bei solchen Annahmen nicht einzusehen, warum das Funkeln hauptsächlich nur bei den Fixsternen und nicht auch bei allen Planeten vorkomme. Brandes will dieses zwar dadurch erklären, dafs er sagt: »die Fixsterne erscheinen uns unter einem so geringen Durchmesser, dafs wir sie fast als einem Punkte gleich erscheinend angeben können, und wenn diese auch nur um etwas Geringes, z. B. 5 Secunden, von ihrem Platze verrückt werden, so erscheint uns dieses als wirkliche Fortrückung; die Planeten dagegen, die 30 oder 40 Secunden scheinbaren Durchmesser haben, könnten uns allenfalls unter einem an der einen Seite vergröfserten Durchmesser erscheinen, wenn der von der einen Seite ausgehende Strahl mehr seitwärts gelenkt wird, und dieses werden wir nicht so leicht gewahr;« allein es ist nicht einzusehen und offenbar nicht anzunehmen, dafs, wenn einmal die Bewegung der Luft, des Mediums, wodurch uns die Sterne erscheinen, als die alleinige Ursache der flimmernden Bewegung ihres Lichtes angenommen wird, die Lichtstrahlen der Planeten und des Mondes diesem Einflusse nicht unterworfen seyn oder wir denselben nicht gewahr werden sollten, da wir doch auch in dem oben angeführten Beispiele an allen jenseits der verschieden erwärmten und fluctuirenden Luftschichten gelegenen Gegenständen, sowohl gröfseren als kleineren, die zitternde Bewegung wahrnehmen können. Dafs aber gewisse scheinbare Bewegungen der Sterne, denen alle gleichmäfsig unterworfen sind, durch Luftströmungen hervorgebracht werden, daran ist nicht zu zweifeln, wie denn auch Brandes die Beobachtung v. Humboldt's anführt, dafs in den heifsen Zonen zuweilen die Sterne nicht blofs

Digitized by Google

zittern, sondern hin und her zu fliegen scheinen. Diese Erscheinung ist aber nicht mit dem Funkeln der Sterne zu verwechseln; bei beiden ist der Grund offenbar ein ganz verschiedener.

Wenn nun demnach in solchen äufseren Verhältnissen keine genügende Erklärung des Funkelns der Sterne gefunden werden kann, sollte denn nicht die Erscheinung vielleicht eine blofs subjective, auf gewissen Bewegungen im Inneren des Sehorgans selbst beruhende seyn? Dafs das Sinnesorgan überhaupt nicht blofs eines passiven Eindrucks fähig ist, sondern unter gewissen Bedingungen seine specifischen Empfindungen in sich selbst erzeugen kann, haben namentlich in neuerer Zeit die so eifrig gemachten Forschungen im Gebiete des Nerven- und Sinnenlebens zur Genüge dargethan. So nimmt das Sehorgan nicht nur die Dinge der Aufsenwelt, sondern auch seinen eigenen Zustand und Veränderungen, die in ihm vorgehen, wahr. Da aber seine ursprüngliche Bestimmung nur in der Beziehung zu jener zu liegen scheint, so ist es auch geneigt die Ursache gewisser Erscheinungen, die in ihm selbst entstehen, nach aufsen zu verlegen, besonders wenn Aehnliches auch in der Aufsenwelt vorkommt. Unter vielen subjectiven Gesichtserscheinungen möge hier nur diejenige angeführt werden, welche, wie ich glaube, bei dem Phänomene des Sternfunkelns eine wesentliche Rolle spielt.

Wenn wir bei Tage gegen den hellen Himmelsraum sehen, so erblicken wir das ganze Gesichtsfeld in lebendigster Bewegung, worin wir bei einiger Aufmerksamkeit auf das Deutlichste die Blutcirculation in den Capillargefäfsen des Auges selbst erkennen, nämlich mehr oder weniger deutliche helle Pünktchen oder durchscheinende Körperchen von anscheinend verschiedener Gröfse, welche theils einzeln hin- und herfahrend, theils zu mehreren reihenweise strömend sich rasch durch einander bewegen. Die als hell leuchtende Pünktchen erscheinenden

Digitized by Google

sind die kleinsten. Je gröfser sie sind, desto mehr erscheinen sie im Lichte des Himmels mit mehr oder weniger deutlich schattirten Umrissen, wie die Blutkörperchen unter dem Mikroskope, je nachdem man den Focus des Objectivglases verändert. Die Verschiedenheit ihrer Beleuchtung oder vielmehr ihres durchscheinenden Lichtes, so wie ihrer Gröfse, scheint so auch nur auf ihrer näheren oder entfernteren Lage vor der Retina zu beruhen, indem diejenigen, welche als hell leuchtende Pünktchen erscheinen, dieses wahrscheinlich dadurch thun, dafs ihr Focus gerade auf die Retina fällt, während diefs bei den anderen weniger der Fall ist. An einigen Stellen lassen sich regelmäfsige und constante Strömungen von gröfseren Capillargefäfschen wahrnehmen. Im Allgemeinen habe ich mich aber nicht von einer bestimmten Regel in den Bewegungen der einzeln hin- und herfahrenden Körperchen überzeugen können, obgleich es nicht unwahrscheinlich ist, dafs dieselben sich in gemessenen Schranken, d. h. in ihren besonderen Gefäfschen bewegen. Bemerkenswerth ist aber, dafs sich diese lebhaften Bewegungen in der Sehaxe selbst nicht mit Bestimmtheit wahrnehmen lassen, sondern erst in einiger, wenn gleich nur ganz geringer Entfernung davon, woraus hervorgeht, dafs sich hier in der Mitte der Retina an der Stelle des directen Sehens keine Blutgefäfse befinden, wofür auch die anatomische Untersuchung dieser Stelle, des sogenannten gelben Flecks, spricht. Uebrigens ist die Erscheinung dieselbe, ob man mit beiden Augen oder blofs mit einem experimentirt. Diese sichtbare Circulation des Bluts im Auge darf aber nicht mit einer anderen Erscheinung, dem sogenannten Mückensehen (*mouches volantes*) verwechselt werden, welche obgleich sie auch von im Auge selbst befindlichen Gesichtsobjecten herrührt, sich von jener doch sehr verschieden zeigt [1]).

1) Von diesen Scotomen oder *mouches volantes*, worunter ich blofs

Digitized by Google

Es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, dafs die angeführte Lebensthätigkeit im Inneren des Auges, unmittelbar vor dem Organe der Lichtperception nur für die Vegetation desselben bestimmt ist, und zu dem eigentlichen Processe des Sehens in keiner directen, normalen Beziehung steht. Vielmehr ist leicht einzusehen, dafs diese für das Leben des Organs an sich unumgänglich nothwendige Einrichtung unter Umständen der Function

die stabilen kleinen, runden, mitunter ringförmig erscheinenden, einzeln oder reihenweise an einander liegenden Körperchen, nicht die ungegliederten Fäden oder geschlängelten Fasergebilde, welche häufig gleichzeitig mit jenen gesehen werden, verstehe, unterscheide ich drei bis vier Arten. An der ersten Art, den gewöhnlichen *m. v.*, habe ich die merkwürdige Erscheinung beobachtet, dafs sie, gleich kleinen Linsen, das Bild sehr nahe dem Auge gehaltener Gegenstände, z. B. eines feinen Gewebes, in verkleinertem Maafsstabe auf der Retina entwerfen. Die Lage dieser durchsichtigen Linsenkörperchen kann demnach nirgendwo anders als ganz nahe, d. h. in ihrer Focaldistanz, vor der Retina angenommen werden. Die zweite Art unterscheidet sich von der vorigen durch geringere Gröfse und Deutlichkeit, so wie durch die besondere Bewegung, indem beide Arten, wie in zwei besonderen Schichten befindlich, sich über einander zu schieben scheinen. Um die letzteren zu sehen, bedient man sich eines dicht vor das Auge gebrachten, mit einer feinen Nadelspitze in ein Kartenblatt gemachten und gegen den hellen Himmel gehaltenen Löchelchens. Es zeigt sich alsdann das ganze Gesichtsfeld mit dergleichen runden Körperchen oder Kügelchen übersäet. Mit Hülfe des Löchelchens, das aber hiefür nur mit der allerfeinsten Nadelspitze gemacht seyn darf, bemerkt man dann noch eine dritte Art von gröfseren, rundlichen Körperchen, die ohne Bewegung hin und wieder im Gesichtsfelde zerstreut liegen und einzeln fixirt werden können. Diese müssen als in der Hornhaut angenommen werden, deren Gewebe man dabei ebenfalls sehen kann. Auch sieht man sie deutlich in dem von einer glänzenden Kugelfläche reflectirten Zerstreuungsbildchen der Sonne oder einer Lichtflamme. Zugleich mit ihnen wird dann zuletzt gewöhnlich noch eine vierte Art ähnlicher Körperchen bemerkt, welche bei Bewegung der Augenlieder, beim Blinzeln, schnell von oben nach unten zu fallen scheinen, und sich offenbar in der Thränenfeuchtigkeit, also aufserhalb des Auges, befinden. — Ausführlicheres findet sich in meinem Aufsatze über diesen Gegenstand in v. Ammon's Monatsschrift für Medicin etc., Bd. I S. 203.

Digitized by Google

des Sehens nur störend seyn kann, und die reine Perception äufserer Gesichtseindrücke verhindern mufs. Im Allgemeinen ist dieses jedoch glücklicherweise nicht der Fall, da w die Erscheinung hauptsächlich nur dann gewahr werd , wenn das Auge in ein unbestimmtes, einförmiges Gesichtsfeld hinaussieht oder hinstarrt, wo kein äufserer Gegenstand besonders die Aufmerksamkeit des Organs auf sich zieht und die Selbstbeschauung desselben entfernt hält, die immerhin, wenn die Erscheinung recht deutlich seyn soll, einige Aufmerksamkeit erfordert; woher es auch kommt, dafs die meisten Menschen sich derselben kaum bewufst sind. Dazu ist ein gewisser Grad des in's Auge fallenden Lichtes nothwendig, wodurch jene in ihm selbst befindlichen Objecte im Gegensatze zu denen der Aufsenwelt erscheinen, wenn sie nicht ein blofses Geflimmer und Gewirre seyn soll, wie wir es auch bei geschlossenen Augen wahrnehmen. Sehen wir aber statt eines in allen seinen Theilen erhellten Gesichtsraumes in einen mehr oder weniger dunkeln, so kann unsere Erscheinung natürlich nicht stattfinden. Denn da jene Blutkörperchen gleich kleinen durchscheinenden Linsen nur durch die Art und Weise, wie sie das Licht durchlassen, zur Erscheinung gelangen, so können sie natürlich im Dunkeln oder bei schwacher Beleuchtung nicht bemerkt werden. Befinden sich aber nun in dem dunkeln Gesichtsfelde Stellen, welche hinreichend erhellt oder leuchtend sind, so müssen, sollte man glauben, in diesen lichten Stellen, sobald solche Körperchen, wie sie das Gesichtsfeld unaufhörlich durchkreuzen, vorübergehen, Veränderungen erscheinen, deren Ursache dann um so mehr als blofs in diesen äufseren Lichtbildern bestehend angenommen werden, als aufserhalb derselben sonst keine Bewegung sichtbar ist. Solche lichte Stellen in dunkelm Felde sind nun die Sterne, welche, indem die Blutkörperchen vor ihnen vorübergehen, dadurch eine Veränderung in ihrem Lichtein-

Digitized by Google

drucke, einen momentanen Lichtwechsel zeigen, und da dieser sich rasch und unaufhörlich wiederholt, so erscheinen sie gleichsam in zitternder Bewegung, und dieſs ist das sogenannte Funkeln oder Flimmern derselben.

Eine Schwierigkeit bei der Erklärung unseres Phänomens, welche der allgemeinen Gültigkeit der eben gegebenen entgegenzustehen scheint, könnte noch darin gefunden werden, daſs dasselbe hauptsächlich nur bei den Fixsternen vorkommt, die Planeten dagegen gewöhnlich ein ruhiges Licht zeigen. Es lieſse sich demnach einwenden, daſs doch wohl der Grund davon in der Verschiedenheit des Lichtes liegen müsse, welches ja bekanntlich bei jenen ein selbstständiges, bei letzteren dagegen nur ein reflectirtes ist. Gewiſs ist die Beschaffenheit des Lichtes hiebei ein wesentliches Moment; doch möchte dieses mehr in der Intensität desselben, als in einer anderen besonderen Eigenschaft liegen. Bedenkt man, daſs die Fixsterne vor dem Teleskope immer noch als bloſse untheilbare Punkte, und zwar um so kleiner erscheinen, je besser und schärfer das Instrument ist, so zeigt sich hierin schon der groſse Unterschied von dem Lichte der Planeten, welches unter diesen Umständen, mit der Vergröſserung derselben und seiner Ausdehnung in die Breite, auch immer schwächer wird, und man kann nicht genug über die unendliche Intensität des Lichtes der Fixsterne, dieser leuchtenden Pünktchen, erstaunen, die, als solche, auf viele Millionen Meilen, nicht das geringste von ihrem Glanze verlieren. Wie unendlich klein muſs nicht das Lichtbildchen seyn, welches ein solcher Stern auf der Netzhaut entwirft. Und dennoch ist es noch nicht einmal der bloſse Kern des Fixsterns, was wir sehen, sondern vielmehr dessen durch die Aberration der Lichtstrahlen, wegen der Kugelgestalt und Unvollkommenheit der Brechungsmittel des Auges, nothwendig vergröſsertes Zerstreuungsbild. Es ist das kleinste Object in der ganzen Natur, und offenbar viel klei-

Digitized by Google

ner als die kleinsten Elemente, welche man bisher in der Retina als die Primitivfasern und Endpapillen des Sehnerven angenommen hat [1]). Sollte nun nicht eben hierin, in der unendlichen Kleinheit des Lichtbildchens in Verbindung mit der aufserordentlichen Intensität des Fixsternlichtes, wodurch dasselbe schon als einfacher gerader Strahl in hinreichender Stärke das Auge durchdringen mag, ohne eines bestimmten Focus zu bedürfen, der Grund des Flimmerns der Fixsterne, und nicht der Planeten liegen, indem dort mehr nur einzelne Elementartheilchen der Retina (deren organische Lebensthätigkeit vielleicht schon an sich in oscillirender Bewegung sich äufsert?) vom Lichte getroffen werden, und alle die Gegenstände, welche nicht nur unmittelbar vor der Retina, sondern überhaupt im Innern des Auges bei seiner vegetativen Lebensthätigkeit dem Lichtstrahle in den Weg treten, den Eindruck desselben stören und abändern müssen, während das schwächere Planetenlicht einer Sammlung aller Strahlen zu einem gemeinschaftlichen Focus bedarf, um einen hinreichend starken Eindruck zu bewirken, wo aber dann der zwischentretende Gegenstand gerade in diesem Focus oder ihm ganz nahe sich befinden mufs, um den Lichteindruck auf der Retina in dem Grade zu stören oder zu verändern, dafs die Erscheinung hinreichend deutlich werde? Jedoch ich gebe diese Erklärung nur als eine Hypothese. Der Mangel unseres Phänomens bei den Planeten kann unerklärt bleiben, während diejenige, welche hier von dem Vorhandenseyn desselben bei den Fixsternen gegeben wurde, dadurch nichts von ihrem Werthe und ihrer Annehmbarkeit verliert.

Endlich mufs noch bemerkt werden, dafs das Phä-

1) So ist das Gröfste in der ganzen Schöpfung zugleich das Kleinste, was wir sinnlich wahrzunehmen im Stande sind, und das Einzige, dem kein absolutes Prädicat an sich beigelegt werden kann, als dafs es eben nur ein Punkt ist, der leuchtet.

Digitized by Google

nomen an denjenigen Sternen, welche in der Sehaxe liegend wir gerade betrachten, weniger deutlich und auffallend ist, als bei den weiter seitwärts im Gesichtsfelde befindlichen, so dafs wir einen eben direct betrachteten Stern stärker funkeln sehen, wenn wir ihn indirect beobachten. Es ist oben angeführt worden, dafs diefs auch bei der Beobachtung der Blutcirculation im Auge der Fall ist, welche gerade in der Mitte, in der Richtung der Sehaxe nicht mit Bestimmtheit wahrgenommen werden kann, woraus hervorgeht, dafs, wenn dennoch das Funkeln in dieser Richtung vorhanden ist, dieses mehr den oben bezeichneten Störungen, welche der Lichtstrahl auf seinem ganzen Wege durch das Auge erleidet, zugeschrieben werden mufs. Somit möchte auch dieser Umstand zu Gunsten der Ansicht sprechen, dafs das Funkeln der Sterne in gewissen Verhältnissen und Bewegungen im Inneren des Auges selbst seinen Grund hat, und demnach als eine blofs subjective Gesichtserscheinung zu betrachten ist.

Zusatz des Herausgebers. — Die so eben ausgesprochene Ansicht fafst das Phänomen des Funkelns der Sterne von einer, meines Wissens, noch nicht betrachteten Seite auf, und darum glaubte ich sie den Lesern der Annalen nicht vorenthalten zu dürfen. Indefs mufs ich doch die Bemerkung hinzufügen, dafs wenn auch nach der zuletzt angeführten Wahrnehmung, falls sie richtig ist, nicht geläugnet werden kann, dafs das Auge einigen Antheil an dem Phänomen habe, es doch andererseits viel zu weit gegangen heifst, dasselbe ganz auf eine subjective Gesichtserscheinung zurückführen zu wollen. Gegen eine solche Erklärung sprechen schon die bei dem Funkeln auftretenden Farben, deren der geehrte Verf. des obigen Aufsatzes nicht gedenkt (vermuthlich weil ihrer in dem allerdings sehr ungenügenden Artikel im N. Gch-

Digitized by Google

ler'schen Wörterbuch nur beiläufig erwähnt wird), und die doch eine der merkwürdigsten Phasen des Phänomens ausmachen. Diese Farben, die von älteren und neueren Physikern, Hooke, Melville, Michell, Garcin, Kämtz [1]), bei nahe am Horizonte funkelnden Fixsternen (sogar Planeten) mit bloſsem Auge beobachtet worden sind, treten in einem Fernrohr, dessen Ocular ein wenig über die richtige Brennweite hineingeschoben worden, so daſs der Stern eine kleine Scheibe bildet, noch deutlicher auf, und entfernen durch ihren steten Wechsel schon genügend die Idee von einer Subjectivität derselben. Noch deutlicher spricht dafür die sehr schöne Beobachtung des Hrn. Arago über den Einfluſs des Funkelns auf das Ringsystem, zu welchem ein Stern bei Betrachtung mit einem so vorgerichteten Fernrohr Anlaſs giebt. Wenn man nämlich das Ocular aus der richtigen Brennweite allmälig etwas tiefer einschiebt, so geht der helle scharf begränzte Lichtpunkt des Sterns in ein System von leuchtenden Ringen über, deren Mitte, je nach der Stellung des Oculars, hell oder dunkel ist. Befestigt man nun das Ocular in einer der Stellungen, bei welcher die Mitte des Ringsystems dunkel ist, so bleibt sie dunkel, so lange der Stern nicht funkelt; so wie er aber funkelt, wird diese dunkle Mitte von Zeit zu Zeit leuchtend. Dieses Auftreten von Licht kann nicht durch Blutkörperchen hervorgebracht werden; es erklärt sich dagegen sehr einfach durch eine aus Ungleichheiten in der Dichtigkeit der Luft entsprungene Abänderung des Ganges der von dem Sterne ausgehenden und mit einander interferirenden Strahlen. Leider entbehren wir noch immer des Details dieser Theorie, obwohl Hr. Arago sie schon i. J. 1817 (A. de Humboldt, *Voyage, T. IV p.* 285) andeutete, und 1824 den eben erwähnten Versuch beschrieb (*Ann. de chim. et de phys. T. XXVI p.* 431); indeſs ist uns neuerlich

1) Lehrbuch der Meteorologie, Bd. III S. 73 bis 78.

Digitized by Google

(Januar 1840) die Hoffnung gemacht, die gewifs von Vielen längst ersehnte Abhandlung in den Denkschriften der Pariser Academie gedruckt zu sehen (*Compt. rend. T. X p.* 83).

XV. *Ueber den Ausdehnungscoëfficienten der Gase; von Hrn. V. Regnault.*

(Gelesen in der Pariser Academie am 13. Dec. 1841. Aus den *Compt. rend. T. XIII p.* 1077.)

Der seit langer Zeit von den Physikern angenommene Ausdehnungscoëfficient der Gase ist durch die vor einigen Jahren von Rudberg gemachten Versuche zweifelhaft geworden. Dieser geschickte Physiker hat gezeigt, dafs der Coëfficient 0,375 zu grofs ist, um $\frac{1}{37}$ verringert werden mufs. Das Mittel aus seinen Versuchen giebt diesem Coëfficienten den Werth 0,3646.

Es schien mir, dafs zur Entscheidung der Frage neue Versuche nöthig wären [1]), und ich stand nicht an, dieselben zu unternehmen, überzeugt, dafs sie selbst dann der Wissenschaft sehr nützlich seyn würden, wenn sie auch nur die Rudberg'schen Resultate bestätigten.

In der Unmöglichkeit meine Apparate und Verfahrungsweisen ohne Figuren und detaillirte Beschreibung verständlich zu machen, werde ich hier nur die bei jedem Versuche erhaltenen Zahlen angeben, die vollständige Arbeit wird baldigst veröffentlicht werden.

Die Versuche wurden in vierlei Weisen angestellt.

1) Es konnte natürlich Hrn. Regnault nicht bekannt seyn, dafs Prof. Magnus sich gleichzeitig dieselbe Aufgabe gestellt, ja schon am 25. Nov. 1841 (nicht 1840, wie durch Druckfehler auf S. 1 dieses Heftes steht) seine Resultate bekannt gemacht hatte. Hrn. R's. Versuche dienen übrigens nur zur Bestätigung derselben. *P.*

Digitized by Google

Die Verfahrungsarten, welche die erste und dritte Zahlenreihe lieferten, waren fast die von Rudberg. Ich habe in diesen Verfahrungsarten Fehlerquellen gefunden, die zu vermeiden ich anfangs viele Mühe hatte, und die wahrscheinlich von Einfluſs bei den Versuchen dieses Physikers gewesen sind, ihn beständig etwas zu geringe Zahlen finden lieſsen.

Coëfficienten für trockne Luft, gefunden durch vier Versuchsreihen.

Durch Anwuchs des Volums.		Durch Anwuchs der Spannkraft.	
Erste Reihe.	Zweite Reihe. (Groſse Kugel.)	Dritte Reihe.	Vierte Reihe.
0,36556	0,36645	0,36688	0,36592
624	629	688	682
659	593	612	710
579	610	643	674
660	584	626	662
549	590	651	580
673	615	649	0,36665
634	591	672	
689	708	714	
610	696	714	
671	633	730	
591	708	747	
641	650	0,36678	
673	615		
0,36629	594		
	660		
	666		
	614		
	0,36633		

Das Mittel aus allen Versuchen ist, wie man sieht, ungefähr 0,3665.

Hierauf suchte ich auszumitteln, ob alle Gase wirklich genau den wirklichen Ausdehnungs-Coëfficienten besitzen. Meine bisherigen Versuche erstrecken sich nur auf die Kohlensäure und den Wasserstoff. Ich gebe hier nur die bei der Kohlensäure erhaltenen Resultate;

Digitized by Google

sie zeigen, dafs diese Säure zwischen 0° und 100° einen bedeutend stärkeren Ausdehnungscoëfficienten als die Luft besitzt. Zwei Versuchsreihen, die eine nach dem Verfahren der zweiten, und die andere nach dem der vierten der mit Luft gemachten Versuchsreihe angestellt, gaben folgende Zahlen:

Kohlensäure.

Apparat No. 2.		Apparat No. 4.	
	0,36844		0,36831
	981		857
	913		846
	848		866
Mittel	0,36896	Mittel	0,36850

Ich werde meine Versuche über die Ausdehnung verschiedener Gase fortsetzen, mittelst einer Art von Differential-Thermometer, welches die Unterschiede, wenn sie vorhanden sind, sehr deutlich vor Augen legt.

XVI. *Ueber ein allgemeines Princip der Physik; von Hrn. G. Lamé.*

(*Compt. rend. T. XIV p.* 35. — Ein vom Verf. gemachter Auszug aus seiner Abhandlung, mit deren Begutachtung die HH. Gay-Lussac, Cauchy, Regnault und Duhamel beauftragt sind) [1]).

Die Entdeckung des Aethers verdankt man der physikalischen Theorie des Lichts. Die (— es ist wohl nicht mehr als billig hier einzuschalten — von Huyghens ausgegangene (*P.*)) von Euler und Young vertheidigte Idee der Lichtwellen hat endlich durch Arago's und Fresnel's Entdeckungen triumphirt. Seit den fruchtba-

1) Wir wollen hoffen, dafs das Gutachten dieser Commission recht bald an's Licht trete! *P.*

Digitized by Google

ren Theorien dieses letzteren, seit den neueren Arbeiten der HH. Hamilton und Lloyd, Brewster, Babinet und Seebeck, und seit den mathematischen Untersuchungen der HH. Cauchy, Mac-Cullagh und Neumann sind Zweifel an dem Daseyn des Aethers nicht mehr möglich. Die durch Oersted's Entdeckung und Ampère's Arbeiten hervorgerufene physikalische Theorie der Elektricität läfst gegenwärtig alle elektrischen Erscheinungen von gegenseitigen Einwirkungen des Aethers und der wägbaren Materie abhangen; und es ist offenbar diese vorgefafste Idee, von der die meisten Entdekkungen der HH. Becquerel, de la Rive, Faraday und Savary ausgegangen sind (? *P.*). Endlich würde sich die physikalische Theorie der Wärme, seit den Arbeiten der HH. Melloni und Forbes, vergebens der Idee von Schwingungen erwehren.

Kurz das allgemeine Princip, gegen welches heut zu Tage die drei partiellen Theorien der Physik convergiren, schreibt dem Aether, seiner eigenen Abstofsung, und den von der wägbaren Materie auf ihn ausgeübten Wirkungen alle Phänomene zu, die von diesen Theorien abhängen. Die Fortpflanzung der Schwingungen der ätherischen Flüssigkeit giebt das Licht und alle Ausstrahlungen (*radiations*). Die Zu- oder Abnahme der Aethermassen, welche die Atmosphären der wägbaren Atome bilden, erzeugt die Elektricität und alle chemische Erscheinungen. Die Schwingungsbewegung dieser Atmosphäre endlich giebt die Wärme.

Diefs Princip überträgt auf sich allein (*résume à lui seul*) alle Hypothesen der Gelehrten, die sich mit den verschiedenen Theilen der Physik beschäftigen; es umfafst und erklärt die Erscheinungen aller Klassen genügend. Diese Allgemeinheit beweist freilich nicht seine wirkliche Existenz; allein sie giebt ihm wenigstens so viel Gewifsheit als den Mutter-Ideen (*Idées-mères*) der neueren Entdeckungen, weil sich diese Ideen in dem voll-

Digitized by Google

vollständigen Ausdruck des besagten Princips begriffen finden. Die aus diesem Princip abgeleiteten Folgerungen bieten sich also mit genügender Wahrscheinlichkeit dar, um die Aufmerksamkeit der Physiker auf sich zu ziehen.

Eine dieser Folgerungen ist das Daseyn eines Drucks, welchen der Aether auf sich selbst, auf alle Körper und im Innern aller wägbaren Stoffe ausübt. Dafs sich dieser Druck nicht kund giebt, entspringt daraus, dafs es keinen Körper ohne Aether giebt, und dafs alle Theile der Flüssigkeit frei mit einander communiciren, durch Schichten, welche die einander nirgends berührenden wägbaren Atome trennen. Dieser Druck mufs gröfser seyn als die Cohäsion aller durchsichtigen starren Körper, denn er ist es, welcher sie zusammenhält (*maintient*), wie der atmosphärische Druck die Flüssigkeiten zusammenhält, welche im Vacuo verdampfen würden. Wenn man aber auch noch kein Barometer erblickt, welches diesen Druck genau kennen lehren könnte, so giebt es doch Mittel seine Veränderungen nachzuweisen, und ein solches ist unter anderen die Messung des Ausdehnungscoëfficienten der Gase.

Wenn der Druck des Aethers gegenwärtig gröfser ist als zur Zeit, da Gay-Lussac zum ersten Male die Ausdehnung der Gase genau mafs, so müssen die beiden festen Punkte des Thermometers einander näher gekommen seyn; und diefs erklärt auf eine sehr einfache Weise die Nicht-Uebereinstimmung der zu beiden Zeiten gemessenen Coëfficienten. In der That ergiebt sich uns:

1) *Die Spannung des Wasserdampfs*, gemessen bei einer bestimmten Temperatur, *ist nur der Ueberschufs der gesammten Spannkraft desselben über den Druck des Aethers im Vacuo;* und wenn dieser Druck zunimmt, mufs der Dampf wirklich in seiner Temperatur steigen, damit die gemessene Spannung constant bleibe. Das heifst: der feste Siedpunkt des Wassers,

Digitized by Google

unter einem barometrischen Druck von 0m,76, mufs steigen.

2) Ein starrer Körper schmilzt, sobald die Resultante der inneren Abstofsungskräfte den Druck des Aethers ein wenig übertrifft, das heifst *der Schmelzpunkt eines starren Körpers, unter dem Druck des Aethers, ist analog dem Siedpunkt einer Flüssigkeit unter dem Druck der Atmosphäre.* Wenn also der Druck des Aethers zunimmt, mufs die Temperatur des schmelzenden Eises sich erhöhen.

Das Steigen des festen Schmelzpunkts des Eises mufs weit gröfser seyn als das Steigen des festen Siedpunkts. Prüfende Versuche (wobei mich Hr. Cabart unterstützte) haben mir gezeigt, dafs die Spannung des Wasserdampfs bei der Temperatur des schmelzenden Eises gegenwärtig noch 5 Millimet. ist, wie Gay-Lussac sie gefunden hat, fast zu der Zeit, da er den Ausdehnungscoëfficienten der Gase maafs. Man kann also heute wie damals sagen, dafs die Temperatur des schmelzenden Eises diejenige sey, bei welcher die Spannung des Wasserdampfs 5 Millimeter beträgt. Diese Uebereinstimmung beweist, dafs die Resultante der Repulsivkräfte in dem Eise und die Spannkraft des Wasserdampfs, bei der Temperatur des schmelzenden Eises, eine kleine constante Differenz bewahren, welche Veränderung auch diese Temperatur in Folge einer Veränderung des Drucks des Aethers erleiden mag.

Nun braucht man nur die Tafel der Spannungen des Wasserdampfes anzuschauen, um zu erkennen, dafs wenn diese Spannungen den Ueberschufs über den Druck des Aethers vorstellen, eine Erhöhung dieses letzteren Drucks die Temperatur, bei welcher die gemessene Spannung 5 Millimeter ist, d. h. den Nullpunkt des Thermometers, steigern mufs um eine Gröfse, die siebenzig bis achtzig Mal beträchtlicher ist als die entsprechende Veränderung des Siedpunktes oder derjenigen Temperatur, bei welcher die gemessene Spannung des Wasserdampfs

Digitized by Google

760 Millimeter ist. Mithin haben die beiden festen Punkte des Thermometers sich einander nähern müssen.

Man hat demnach Ursach zu vermuthen, dafs die Nicht-Uebereinstimmung der vor fünf und zwanzig Jahren von Gay-Lussac für den Ausdehnungscoëfficienten gefundenen Zahl mit der in neuerer Zeit von Rudberg erhaltenen und von Regnault bestätigten alleinig aus Veränderungen dieser Art entspringe (? *P.*). Der Unterschied der beiden Zahlen würde sich erklären, wenn man annähme, dafs auf der Erde der Druck des Aethers innerhalb eines Vierteljahrhunderts eine Zunahme, entsprechend einem Druck von acht bis neun Zehntel-Millimetern Quecksilberhöhe, erlitten habe; eine zwar geringe Zunahme, die aber hinreichen würde, die beiden festen Punkte des Thermometers einander um 2¼ Grade der alten Skale näher zu bringen; denn theilt man die von Rudberg gefundene Ausdehnung der Luft zwischen den beiden festen Punkten durch 97,75 statt durch 100, so kommt man auf die von Gay-Lussac gefundene Zahl zurück.

XVII. *Bericht über ein neues musikalisches Saiten-Instrument des Instrumentenmachers Isoard.*

(Im Namen einer Commission, bestehend aus den HH. Cherubini, Berton, Halévy, Carafa, Spontini, von der Academie der schönen Künste, Arago, Puissant, Becquerel, Dutrochet, Poncelet, Pouillet, Séguier, Berichterstatter, von der Academie der Wissenschaften. — Mit einigen Abkürzungen aus den *Compt. rend. T. XIII p. 969.*)

Es ist nicht erst in unseren Tagen, dafs der Ton einer von Luft angeblasenen Saite die Aufmerksamkeit erregt hat. Das Pfeifen des Windes in dem Tauwerk der Schiffe ist eine Wahrnehmung, so alt als die Ursache, welche

Digitized by Google

es hervorbringt. Die so alte Erfindung der Aeolsharfe beweist, dafs man schon in frühen Zeiten den Gedanken hatte, das Ohr durch Töne zu erfreuen, die durch Einwirkung eines natürlichen Luftstroms auf Saiten hervorgerufen werden.

Die Idee, zur Erreichung desselben Zwecks einen künstlichen Luftstrom, nach Belieben, auf Saiten zu richten, ist weit neuer. Ein Beispiel davon finden wir in dem sonderbaren Instrument, welches der Academie der Wissenschaften im J. 1790 von den HH. Schnell und Tschenki überreicht wurde. Diese Künstler wünschten die sanften Töne der Aeolsharfe mit gröfserer Stärke und unter mehr musikalischen Bedingungen hervorzubringen. Um das unvollkommene Instrument, welches nur Accorde von harmonischen Tönen giebt, in ein musikalisches Instrument zu verwandeln, faſsten und verwirklichten sie die sinnreiche Idee mittelst eines Rohrs einen Strom comprimirter Luft durch einen Blasebalg auf eine Anzahl von Saiten zu leiten, die zu vieren gruppirt und in Unisono gestimmt waren. Wie aus dem, im Namen der Academie abgestatteten, sehr interessanten Bericht von Haüy hervorgeht, hatten die Tasten des Klaviers keinen anderen Zweck als Klappen zu öffnen, welche die Luft durch entsprechende Röhren auf die einzelnen Saitengruppen ausströmen liefsen. Dieser Röhren gab es zwei für jede Gruppe, und sie hatten eine solche Richtung, dafs die Luft zugleich von beiden Seiten schief auf sie traf; aus diesen Combinationen von Röhren und Saiten waren mehre Octaven gebildet.

Diefs sonderbare Instrument erhielt von seinen Urhebern den Namen *Anemochord*. Die Erfahrung lehrte sie bald, dafs gewisse Töne nur äufserst langsam ansprachen. Diefs war ein grofser Uebelstand, der nothwendig gehoben werden mufste. Ihr erfinderischer Geist brachte sie auf den Gedanken, dafs wenn die Saiten, vor dem Ausströmen der Luft, durch eine Ursache in Schwin-

Digitized by Google

gungen versetzt würden, der gewünschte Ton rascher zum Vorschein käme. Sie fügten daher einen endlosen Violinbogen hinzu, gebildet aus einem in sich zurücklaufenden und über zwei fortwährend gedrehte Rollen hinweggehenden Bande. Allein der unpartheiische Haüy, obwohl er in seinem lichtvollen Bericht diesem Zusatz alle Gerechtigkeit widerfahren läfst, bedauert, defsungeachtet, dafs das so vervollkommte Instrument doch nur zur Ausführung langsamer Musikstücke, wie Adagio's und Cantabile's, anwendbar sey. Die Tasten der Klaviatur des vervollkommten Anemochords hatten einen doppelten Dienst zu verrichten. Sie mufsten wie zuvor die Klappen der Luft öffnen, und überdiefs, mittelst einer Hebelverbindung, das während des ganzen Spiels fortwährend herumgedrehte Band heben und gegen die Saiten drücken, in demselben Augenblick, da diese dem Luftstrom ausgesetzt wurden. Die Urheber des Anemochords hatten wohl begriffen, dafs ihr Band, indem es die Stelle eines Violinbogens vertrat, die durch dasselbe erschütterte Saite verlassen mufste, um diese unter blofser Einwirkung der Luft frei schwingen zu lassen. Auch bestand ihr Mechanismus, um das Band mit den Saiten in Berührung zu bringen, aus einem Echappement, wie das der Hämmer unserer neuern Piano's, welche nach dem Anschlagen an die Saite zurückspringen.

Wir gehen die Beschreibung eines der Academie schon vor funfzig Jahren überreichten Instruments, und doch sollten wir die kaum vor zehn Jahren von Hrn. Isoard erfundene, ihrem Princip nach ganz neue musikalische Maschine auseinandersetzen. Allein das Bedürfnifs, Hrn. Isoard selbst gegen den leisesten Verdacht eines Plagiats zu schützen, ein Verdacht, der durch einige scheinbare Aehnlichkeiten in den Mitteln, aus den dem Luftstrom ausgesetzten Saiten einen raschen Strom zu erhalten, erweckt werden könnte, hat uns zu diesem Schritt veranlafst.

Digitized by Google

Wir gönnen vielmehr dem wegen seiner akustischen Kenntnisse und seiner Ausdauer in nützlicher Anwendung derselben so würdigen Künstler die Ehre und die Früchte seines neuen Mittels zur Tonerzeugung. Die Erfindung des Hrn. Isoard verdankt ihre Entstehung nicht einem glücklichen Zufall. Schon jetzt so merkwürdig, hoffen wir, dafs sie bald die mächtigsten musikalischen Wirkungen hervorbringen werde. Mechaniker von Profession, Arbeiter in der Maschinenfabrik von Chaillot, wurde Hr. Isoard durch einen unwiderstehlichen Hang zur Musik zu den gelehrten akustischen Vorlesungen des Hrn. Savart geführt, und diese reichliche und lebendige Quelle war es, aus welcher er seine Kenntnisse der Theorie der Schwingungen schöpfte, welche ihn auf den Gedanken brachte, dafs es möglich seyn würde, eine Saite zum kräftigen Ansprechen zu bringen, wenn man sie die Rolle der Zunge in einem Blasinstrumente spielen lasse. Die Neuheit des von dem Arbeiter von Chaillot erfundenen Princips setzte den Professor in Erstaunen, und mit seinem durchdringenden Blick erkannte er sogleich, wie wichtig die noch im Keime liegende Erfindung werden könne. Der sinnreiche Arbeiter, der sein fleifsiger und aufmerksamer Schüler gewesen, wurde von nun an sein Freund. Wir selbst waren mehr als einmal Zeuge des lebendigsten Interesses für das Streben dieses muthvollen Mechanikers, der gewisse Hülfsquellen seiner Profession aufgab, opferte, was er mühsam verdient hatte, Stück für Stück seine Möbeln, selbst seine Werkzeuge verkaufte, alles um nur vielleicht ein wenig des Ruhms auf dem Pfade der Kunst zu erringen, die er nicht kannte.

Der sinnreiche und geschickte Professor der Akustik hatte dem improvisirten Instrumentenmacher alle Schwierigkeiten seines Unternehmens vorausgesagt; selbst nach zehn Jahren unausgesetzter und kostspieliger Untersuchungen stellt das vorliegende Instrument nur ein un-

Digitized by Google

vollkommenes aber interessantes Exemplar der Effecte dar, welche die Anwendung der neuen Art von Tonerregung dereinst zu verwirklichen berufen ist. Schon jetzt kann man das ganze Verdienst des Werks ermessen; seine Einfachheit ist bewundernswerth, und läfst einsehen, was es künftig leisten werde.

Um die gewöhnliche Schwingung der Saite eines Piano in den kräftigen Ton eines Blaseinstruments zu verwandeln, genügt es Hrn. Isoard unter die Saiten einen kleinen beweglichen Kasten anzubringen, getheilt in so viele Zellen als er Saiten schwingen lassen will Jede Zelle communicirt mittelst einer Klappe mit einer gewöhnlichen Windlade. Die Luft, comprimirt durch einen doppelten Blasebalg, wird in einem besonderen Behälter angehäuft, und tritt, wenn eine Taste der Klaviatur eine Klappe öffnet, in die entsprechende Zelle. Das Ausströmen der so hineingelassenen Luft, um die Schwingung der Saite zu unterhalten und zu vergröfsern, geschieht durch eine Längenspalte, in welche die Saite nach Belieben eingefügt werden kann. Wir sagen absichtlich, dafs die von der Luft getroffene Saite zu schwingen fortfährt; denn Hr. Isoard, wie seine Vorgänger von 1790, hatte mit der Langsamkeit des Ansprechens gewisser Saiten zu kämpfen; wie sie, wufste er dieses Hindernifs zu besiegen, allein durch ein ganz anderes Mittel. Er wählte den weit einfacheren Mechanismus eines an die Saite schlagenden Hammers, statt des sehr sinnreichen aber sehr complicirten Bogens, der die Saite durch Reiben in Erschütterung versetzte. Die Wahl des Hammers ist sehr glücklich, denn sie bietet Hrn. Isoard einen reellen Vortheil dar, den nämlich, seinen Saiten ihren ursprünglichen Ton wieder zu geben. Wenn er den beweglichen Kasten senkt, giebt die Saite nur den Ton des Pianoforts, da sie aufserhalb der Spalte, in der die Luft auf sie wirkt, angeschlagen wird. Er kann also mittelst eines blofsen Pedals, der die Windlade nach

Digitized by Google

Belieben hebt oder senkt, die Natur des Tons plötzlich umwandeln. Diese Eigenschaft bietet dem Spieler viele Hülfsquellen zur Vermannigfachung der musikalischen Effecte. Wenn man den Luftkasten in mehre für sich bewegliche Theile zerlegte, deren jeder eine Octave umfaſste, so würde es leicht seyn beide Tongattungen zusammenwirken zu lassen. Man könnte zum Beispiel den hohen Tönen den Klang des Piano lassen, und den tiefen Tönen den der Zungenpfeifen geben, oder umgekehrt. —

XVIII. *Ueber die Hervorbringung hörbarer Töne; von Robert Kane;*

(Aus den *Proceedings of the Royal Irish Academy; Phil. Mag. Vol. XIX p.* 247.)

Die Wahrnehmung der Töne entsteht dadurch, daſs das Trommelfell in eine schwingende Bewegung versetzt wird, die isochron ist mit den von dem tönenden Körper ausgehenden Schwingungen. Jeder Körper, welcher als eine einzige Masse schwingt, erzeugt gleichzeitig zwei Wellen, deren Bewegungen von entgegengesetzter Richtung sind, und von denen die eine verdünnt, die andere verdichtet ist. Wenn diese beiden Wellen gleichzeitig und mit gleicher Kraft zum Trommelfell gelangen, erfolgt eine vollkommene Neutralisation und kein Ton wird gehört. Wo also ein schwingender Körper die Wahrnehmung eines Tons im Ohr erzeugt, da ist eine der beiden Wellen entweder gänzlich aufgefangen oder wenigstens geschwächt worden, und die Stärke des Schalls ist proportional dem Intensitätsunterschiede der beiden Wellen, wann sie das Ohr erreichen.

Alle Instrumente zur Verstärkung der Töne und Hervorbringung von Resonanz wirken nach diesem Princip.

Die folgenden Thatsachen werden dieſs im Detail

Digitized by Google

erläutern. Eine Stimmgabel ist das Centrum von vier Wellen, zwei + und zwei — (Fig. 12 Taf. II); allein, wenn sie nicht sehr dicht an's Ohr gebracht wird, hört man keinen Ton, weil alle vier Wellen mit ihren Centris sehr dicht aneinanderliegen, daher sämmtlich mit gleicher Kraft auf das Ohr wirken, und ihr Unterschied, wenigstens annähernd, Null ist.

Nähert man nun eine offene Röhre von gleicher Länge mit der Länge einer halben Welle (*a one-phase wave*) der Stimmgabel dem einen Centro, wie *A* in Fig. 13 Taf. II, so beginnt die Luft in Einklang mit der Gabel zu schwingen, da sie durch die erste eintretende Welle in Bewegung gesetzt wird. Die Schwingung aus der Röhre ist aber eine Phase hinter der der Gabel zurück, und wenn also eine — Welle vom Centro *A* ausgeht, trifft sie eine + Welle aus dem Ende *E* der Röhre, und beide werden zerstört. Das — Centrum *C* zerstört auch ein + Centrum, wie *D*, und es bleiben nur die Centra der + Wellen, *B* von der Gabel und *F* von der Röhre, und diese wirken gemeinschaftlich auf das Trommelfell, um den von uns gehörten Ton zu erzeugen.

Ist die Röhre geschlossen und nur halb so lang, so wird die von *A* ausgehende und in die Röhre tretende Welle am Boden reflectirt; und sie tritt in dem Moment wieder aus, wann die nächste — Welle von *A* eintreten will (Fig. 14 Taf. II). *E* und *A* zerstören alsdann einander, und da auch *C* und *D* interferiren, so bleibt nur die + Welle *B*, welche ungehindert auf das Ohr wirkt. Der Ton einer offenen Röhre ist daher *ceteris paribus* weit stärker als der einer geschlossenen Röhre, da dort zwei Wellen statt einer vorhanden sind.

Dafs geschlossene Röhren, wenn sie resoniren, den Ton des ursprünglich vibrirenden Körpers zum Theil zerstören, und offene in Zusatz zu diesem ein neues Centrum einer Welle von gleicher Phase mit der übrigbleibenden liefern, läfst sich auf mancherlei Weise zeigen.

Digitized by Google

So hat Hr. Adams vor langer Zeit gezeigt, dafs wenn zwei geschlossene Röhren unter rechten Winkeln gegen einander gestellt sind, sie interferiren, wenn man sie gegen eine Stimmgabel ansprechen läfst, was bisher noch nicht erklärt worden ist. Einleuchtend ist jedoch, dafs wenn die Röhren rechtwinklich gegen einander liegen, die zerstörten Wellen sich in entgegengesetzten Phasen befinden, und die übrigbleibenden ebenfalls, so dafs der Erfolg derselbe ist, wie wenn gar keine Röhren da wären. Derselbe Effect läfst sich durch eine einzige Röhre hervorbringen, wenn man sie so biegt, dafs ihre Mündungen rechtwinklich gegen einander liegen (Fig. 15 Taf. II); die — und + Wellen, D und C, begegnen und neutralisiren einander in der Röhre, und da die Wellen A und B, auch + und —, welche übrig bleiben, ebenfalls interferiren, so wird kein Ton gehört [1]). In einer offenen, zu einem Kreise gebogenen Röhre, wie in Fig. 15, befinden sich die zerstörten Wellen (A, C) in gleicher Phase, wie die übrigbleibenden (B, D), und folglich ertönt eine solche Röhre mit fast der doppelten Kraft einer gewöhnlichen offenen Röhre.

Dafs es der Ton der nicht in die Röhre tretenden Wellen ist, und nicht der der Wellen in der Röhre, welchen wir hören, zeigt sich, wenn man zwei geschlossene Röhren anwendet, wie Fig. 16. Wenn die beiden — Wellen durch die kreisrunde offene Röhre absorbirt werden, absorbirt jede geschlossene Röhre eine + Welle und folglich wird kein Ton gehört, ungeachtet so viel vibrirendes Material zugegen ist. Wenn aber die Röhren A und B offen wären (Fig. 17), dann müfsten die vibrirenden Centra blofs zu deren abgewandten Enden verschoben werden, und die Röhren würden Töne aussenden, wie die Stimmgabel es ohne sie that in Fig. 16.

1) In der Figur fehlt der Buchstabe B; er mufs rechts neben A über C stehen. *P.*

Digitized by Google

Hat die offene Röhre die doppelte Länge einer Phase, dann geschieht die Neutralisation wie in Fig. 18, indem die übrigbleibenden Wellen *B* und *F*, sich in entgegengesetzten Phasen befinden; da aber ihre Centra so weit auseinanderliegen, so interferiren sie nur in hyperboloidischen Flächen, welche man nur bei sorgfältiger Nachsuchung entdeckt, die indefs von Savart beobachtet sind, obgleich er nicht auf ihre Ursache verfiel.

Alle diese Principien haben ihre vollständige Bestätigung erhalten durch ein zu diesem Zweck construirtes und *Chlorizophon* genanntes Instrument. Es besteht aus einer quadratischen Glasplatte, befestigt über einer Reihe geschlossener Röhren von solcher Gröfse, dafs, wenn die Platte in vier Abtheilungen mit diagonalen Knotenlinien schwingt, die Länge jeder Röhre die Hälfte der Phasenlänge der erzeugten Welle ist; dabei haben sie einen dreiseitigen Querschnitt von gleicher Gröfse mit einer der schwingenden Abtheilung der Platte. Wenn eine dieser Röhren an die Platte gebracht, und diese durch einen auf die Mitte einer der Seiten aufgesetzten Violinbogen in Schwingung versetzt wird, so tönt die Röhre, und desto lauter, je näher ihre Mündung an die Platte gebracht wird. Nun wird hier die gesammte Welle der Platte von der Röhre aufgefangen, und je vollkommener ihr Entweichen in die Luft verhindert wird, desto lauter ist der entstehende Ton; er mufs also aus Wellen entstehen, die nicht in die Röhre eintreten. Auf diese Weise kann man irgend eine oder mehre Wellen durch die geschlossenen Röhren absorbiren lassen, und mit einer und derselben Platte eine Stufenfolge von Tonstärken mit einer oder mehren der vier Röhren erzeugen, je nachdem diese folgendermafsen angeordnet sind:

Die schwingende Platte giebt acht Wellen, vier oben, vier unten, und zwar 4+ und 4—.

Mit einer Röhre wird eine Welle absorbirt, 3+ und 3— zerstören einander, und eine Welle, entgegen-

Digitized by Google

gesetzt in Phase mit der absorbirten, bleibt übrig, und giebt einen hörbaren Ton.

Mit zwei Röhren können die absorbirten Wellen entweder von entgegengesetzten oder gleichen Phasen seyn. Sind sie entgegengesetzt, so sind die übrigbleibenden Wellen 3+ und 3—, und man hört keinen Ton; sind aber die absorbirten Wellen von gleicher Phase, beide z. B. +, so bleiben 4— und 2+, und folglich wird das Ohr doppelt afficirt durch 2—. Die Röhren können entweder beide über oder unter der Platte seyn, oder blofs die eine darüber und die andere darunter.

Mit drei Röhren können die absorbirten Wellen entweder alle von gleicher Phase seyn, oder zwei von der einen und die dritte von der andern. Im ersten Fall werden 3+ absorbirt; es bleiben also 4— und 1+, und das Ohr empfängt den Impuls von 3—. In dem andern Fall werden 2+ und 1— absorbirt; es bleiben 2+ und 3— übrig, und der Impuls auf das Ohr ist nur 1—. Hiebei kann die Stellung der Röhren variiren wie in dem früheren Fall.

Mit vier Röhren kann die Absorption entweder Wellen sämmtlich von gleicher Phase oder 2+ und 2— treffen. Im ersten Fall werden die übrigbleibenden Wellen entweder 4+ oder 4— seyn, in welchem Fall man den lautesten Ton hört, den die Platte geben kann, oder es bleiben 2+ und 2—, in welchem Fall die Platte keinen Ton liefert. Diese Resultate beweisen genügend, dafs die Töne, welche man hört, die rückständigen und nicht die in die Röhre eintretenden sind.

Eine schwingende Platte giebt immer einigen Ton, selbst ohne Röhren, denn da sie wenigstens acht Wellen hervorbringt, so sind immer einige günstiger beumstandet zur Einwirkung auf das Ohr als andere. Dieser Unterschied wächst mit der Anzahl der Wellen, und deshalb wird der unabhängige Ton der Platte in dem Maafse stärker, als die schwingenden Abtheilungen, in welche er zerfällt, zahlreicher werden.

Digitized by Google

Eine im Freien schwingende Saite giebt wenig oder gar keinen Ton; wenn sie aber über ein elastisches Brett ausgespannt oder damit verbunden wird, bringt sie eine grofse Resonanz hervor. Diefs hat zwei Ursachen. Erstlich ist die Saite, für sich allein, der Mittelpunkt zweier ungemein dicht zusammenliegender Wellen, die also mit einander interferiren. Wenn aber die Saite AB nahe bei einer Fläche C schwingt, so wird die zu dieser Fläche gehende Welle -1 reflectirt; sie begegnet also die ihr folgende Welle $+2$, neutralisirt sie zum Theil und setzt die Welle -2 in den Stand das Ohr ohne Schwächung zu erreichen (Fig. 19). Wahrscheinlich entspringt jedoch der gröfste Theil des Tons dadurch, dafs das Brett oder die Fläche selbst theilweise oder als Ganzes schwingt. Geschieht diefs theilweise, so haben die Theile in Bezug auf das Ohr verschiedene Lage, und machen also einen Eindruck auf dasselbe. Schwingt sie aber als Ganzes, so ist die Platte C so breit, oder, wenn sie einen Kasten bildet, so begränzt, dafs die eine Welle durch innere Reflexion verloren geht, und nur die von der Aufsenseite abgehende Welle das Ohr erreichen kann.

Stellt man eine Stimmgabel auf einen Tisch, so geht eine Welle durch innere Transmission und Reflexion verloren, während die von der Aufsenseite herkommende das Ohr erreicht.

Bei Zungenpfeifen bringt die Zunge zwei Wellen hervor, welche, wenn sie frei schwingt, einander am Ohr neutralisiren; allein in Praxis ist der einen ein offener Austritt durch das Mundstück gestattet, während die andere in den Höhlungen der Lippen und des Mundes verloren geht. Bei Mundstück-Instrumenten, wie Jagdhörner und Trompeten, dient die Mundhöhle ebenfalls zur Absorption der einen Welle, während die andere frei entweicht.

Digitized by Google

XIX. *Nachtrag zur Theorie der zusammengesetzten Volta'schen Kette.*

In einer früheren Abhandlung habe ich gezeigt [1]), dafs wenn man aus zwei Volta'schen Ketten ein solches System bildet, wie ich der Kürze halber zusammengesetzte Kette genannt und noch in Fig. 8 und 9 Taf. II dieses Heftes abgebildet habe, die Ströme in den drei Zweigen b, a, c respective die Stärken besitzen:

$$I = \frac{1}{sr}\left\{\frac{k'}{r'} \pm \frac{k''}{r''}\right\}$$

$$I' = \frac{1}{sr'}\left\{\frac{k'(sr'-1)}{r'} \mp \frac{k''}{r''}\right\}$$

$$I'' = \frac{1}{sr''}\left\{\frac{k''(sr''-1)}{r''} \mp \frac{k'}{r'}\right\}$$

Das obere Zeichen des letzten Gliedes gilt für den Fall Fig. 8, das untere für den Fig. 9. Es ist ferner k' die elektromotorische Kraft der Kette rechts, k'' die der Kette links; r' der Widerstand des Drahts a nebst dem in der Flüssigkeit zwischen dem Plattenpaare rechts, r'' der Widerstand des Drahts c nebst dem zwischen dem Plattenpaare links, endlich r der Widerstand des Schliefsdrahts b und

$$s = \frac{1}{r} + \frac{1}{r'} + \frac{1}{r''}.$$

In der erwähnten Abhandlung, so wie in der S. 43 dieses Heftes habe ich nur den allgemeinen Fall betrachtet, dafs k' und k'' ungleich seyen. Die Gleichungen behalten natürlich aber auch ihre Gültigkeit, wenn $k''=k'$.

Alsdann erhält man für den Fall Fig. 8:

1) Annalen, Bd. LIV S. 161.

Digitized by Google

$$I = \frac{k'}{sr}\left\{\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''}\right\}$$

$$I' = \frac{k'}{sr'} \cdot \frac{1}{r}$$

$$I'' = \frac{k'}{sr''} \cdot \frac{1}{r}$$

Und für den Fall Fig. 9, für welchen die Intensitäten durch einen Index unterschieden seyn mögen:

$$I_{,} = \frac{k'}{sr}\left\{\frac{1}{r'} - \frac{1}{r''}\right\}$$

$$I'_{,} = \frac{k'}{sr'}\left\{\frac{1}{r} + \frac{2}{r''}\right\}$$

$$I''_{,} = \frac{k'}{sr''}\left\{\frac{1}{r} + \frac{2}{r'}\right\}$$

Diese Relationen sind interessant, und geben, auf constante Ketten angewandt, für welche sie überhaupt nur gelten können, weil diese Ketten allein die Grundgesetze des Galvanismus in ihrer Einfachheit darlegen, einen Weg, die Theorie in verschiedenen Punkten zu prüfen. Unter andern läfst sich durch die Intensitäten I' und I'' das *Widerstandsverhältnifs*, und durch die Intensität $I_{,}$, wenn sie durch abgemessene Längen der Drähte a und c Null gemacht ist, der *Widerstands-Unterschied* zweier Volta'scher Ketten von gleicher elektromotorischer Kraft bestimmen, was in gewissen Fällen von Nutzen seyn kann.

Ich erwähne diefs hier nur vorläufig, hoffend in der Folge, wo ich die wichtigere Anwendung der obigen Formeln auf die *Polarisations-Erscheinungen* auseinandersetzen werde, experimentell darauf zurückkommen zu können.

Poggendorff.

Digitized by Google

XX. *Verfahren des Hrn. Elkington und des Hrn. Ruolz, Metalle auf galvanischem Wege zu vergolden oder mit anderen Metallen zu überziehen;*

(Aus einem im Namen einer Commission der Pariser Academie von Hrn. Dumas erstatteten — etwas weitläuftigen und ruhmredigen — Berichte. *Compt. rend. T. XIII p.* 998.)

Hr. Elkington ist Urheber eines seit längerer Zeit angewandten, in England und Frankreich patentirten Verfahrens, Metalle auf nassem Wege zu vergolden, welches man nicht mit dem folgenden verwechseln darf.

Dieſs rein chemische Verfahren besteht darin, daſs man Gold in Königswasser löst, die erhaltene Goldchloridlösung mit einem sehr groſsen Ueberschuſs einer Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali vermischt, eine ziemliche Zeit damit kocht, und nun in die noch kochende Flüssigkeit die zu vergoldenden Gegenstände von Messing, Bronze oder Kupfer eintaucht, welche sich dann auf Kosten eines aufgelösten Theils der Masse mit Gold überziehen.

Spätere Versuche des Hrn. Elkington, in Gemeinschaft mit Hrn. Wright unternommen, ergaben, daſs Goldchlorid sich nicht gut zu diesem Processe eigne, sondern Goldchlorür besser sey. Beide erklären dadurch die Nothwendigkeit des langen Siedens der Goldlösung mit dem Bicarbonat, weil dabei, zwar schwierig und langsam, das Chlorid in Chlorür übergeht, wie aus dem Grünwerden der Lösung erhellt. Daher hat nach ihnen die Beschaffenheit des Bicarbonats einen so groſsen Einfluſs auf den Erfolg. Wenn es zu rein ist, gelingt die Operation nur schwierig; enthält es aber einen gewissen Antheil organischer Substanzen, von denen immer Spuren

Digitized by Google

ren zugegen sind, so gelangt man leicht zum Ziel. Ein Zusatz von schwefliger Säure, Kleesäure, Sauerkleesalz und mancher andern mineralischen oder organischen Substanz leistet denselben Dienst.

Die auf diese Weise erhaltene Vergoldung sitzt vollkommen fest auf ihrer Unterlage (was bei der, nach De la Rive's Methode auf galvanischem Wege bewirkten (Ann. Bd. L S. 94) nicht der Fall ist); allein sie hat nicht die Dicke der über Feuer mittelst Quecksilber bewerkstelligten Vergoldung.

Platten, die nach obigem Verfahren von zwei Pariser Fabrikanten vergoldet waren, enthielten an Gold auf das Quadratdecimeter

bei stärkster Vergoldung 0,0353 Grm. 0,01222 Grm.
- schwächster - 0,0274.

Dagegen betrug der Goldgehalt auf Platten, die drei anderen Pariser Fabrikanten zur Vergoldung übergeben worden waren (ohne die im Handel üblichen Gränzen zu überschreiten) auf das Quadratdecimeter:

im Maximo 0,1420 Grm. 0,2333 Grm. 0,2595 Grm.
- Minimo 0,0428 - 0,0736 - 0,0695 -

Die reichste Vergoldung auf nassem Wege hatte demnach nur 0,0422 Grm. Gold auf das Quadratdecimeter befestigt, d. i. nicht mehr als die ärmste mittelst Quecksilber (0,0428 Grm.).

Galvanisches Verfahren des Hrn. Elkington.

Dasselbe ist nach den Worten des darüber genommenen Patents nachstehendes. Man nehme 31,25 Grm. Gold, in Oxyd verwandelt, 5 Hectogrammen blausaures Kali (*prussiate de potasse* — nach einer Erklärung des Mandatars von Hrn. E. ist hierunter blofses *Cyankalium* zu verstehen) und 4 Liter Wasser. Man koche das Ganze eine halbe Stunde, dann ist die Flüssigkeit fertig. Siedend vergoldet sie schnell, kalt langsamer. In beiden Fällen taucht man die Pole einer constanten Säule in

Digitized by Google

die Flüssigkeit, und befestigt den zu vergoldenden Gegenstand an den negativen Pol, wohin sich das Metall der Lösung begiebt.

Hr. Dumas hat diefs Verfahren geprüft und in so weit richtig befunden. Man kann demnach beliebig dick vergolden, aber, wie er mit Recht bemerkt, das Cyankalium ist theuer und schwer in Auflösung zu bewahren, und überdiefs fragt es sich noch, ob diese Vergoldung nicht kostspieliger sey als die mittelst Quecksilber.

Galvanische Verfahrungsarten des Hrn. Ruolz.

Die Methoden, auf welche Hr. Ruolz wenige Tage nach Hrn. Elkington ein Patent genommen, sind allgemeinerer Art, indem sie nicht allein auf Vergolden, sondern auf Ueberziehen mit verschiedenen Metallen sich erstrecken. Wie bei dem von Hrn. De la Rive und Hrn. Elkington angewandten Verfahren werden dabei die zu vergoldenden oder zu plattirenden Gegenstände mit dem negativen Pol einer Volta'schen Säule verbunden; allein es werden zur Aufnahme der beiden Pole zweckmäfsigere Flüssigkeiten genommen.

Vergoldung [1]). Die hiezu von Hrn. Ruolz angewandten Flüssigkeiten sind: 1) Goldcyanid aufgelöst in einfachem Cyankalium; 2) Goldcyanid gelöst in gelbem Cyaneisenkalium; 3) Goldcyanid gelöst in rothem Cyaneisenkalium; 4) Goldchlorid gelöst in denselben Cyaniden; 5) Goldchloridkalium gelöst in Cyankalium; 6) Goldchloridkalium gelöst in Natron [2]); 7) Schwefelgold gelöst in neutralem Schwefelkalium.

Mit allen diesen Flüssigkeiten gelingt die Operation

1) Es ist, beiläufig bemerkt, diefs nicht das erste Mal, dafs man *dauerhafte* und *schöne* Vergoldungen auf galvanischem Wege zu Stande gebracht hat. Man weifs, dafs Hr. Dr. Himly zu Göttingen schon längst diese Kunst erfunden und unter sehr vortheilhaften Bedingungen nach England verkauft hat. *P.*

2) Das analoge Kalisalz ist nicht brauchbar.

Digitized by Google

gut, besonders mit den drei letzten, sowohl bei allen bisher vergoldeten Metallen, als bei solchen, die noch nicht vergoldet wurden. Die beste Flüssigkeit von allen ist aber die schwefelhaltige; sie giebt, selbst auf Bronze und Messing, die schönste Vergoldung.

So kann man Platin, Silber, Kupfer, Packfong, Stahl, Eisen und Zinn (letzteres jedoch erst, wenn es mit einem sehr dünnen Kupferüberzug versehen ist) auf's allerschönste und in beliebiger Dicke vergolden. Auf einer vergoldeten Messingschale, welche die Commission prüfte, war die Vergoldung so dick, dafs sie der Wirkung siedender Salpetersäure widerstand. Man kann also Gefäfse und Utensilien mancherlei Art zum Gebrauch in den Laboratorien sehr vortheilhaft vergolden.

Die Commission hat einige Versuche gemacht, um die Dicke der nach dieser Methode erhaltenen Vergoldung zu bestimmen. Sie arbeitete mit einer Flüssigkeit, die 1 Grm. trocknes Goldchlorid und 10 Grm. gelbes Cyaneisenkalium in 100 Grm. Wasser enthielt. Die angewandte Säule, eine Daniell'sche aus 6 Elementen von 2 Decimeter Seite, war geladen mit einer Lösung von Kupfervitriol und einer von Kochsalz.

Die Goldmenge, die sich auf eine polirte Silberplatte von 5 Centimeter Seite, also von 50 Quadratcentimeter Oberfläche niederschlug, betrug innerhalb zwei Minuten im Durchschnitt:

bei Temperatur der Flüssigkeit	60° C.	35° C.	15° C.
	0,063 Grm.	0,0296 Grm.	0,0126 Grm.

und war, mit Ausnahme der ersten Portion, die etwas kleiner als die folgende ausfiel, genau der Zeit proportional [1]). Auf eine Messingplatte von gleicher Gröfse lagerte sich bei 15° C. in derselben Zeit 0,012 Grm. Gold ab.

1) Diese Proportionalität ist eine natürliche Folge der Constanz des Stroms; dafs dagegen die erste Proportion etwas geringer als die späteren war, entsprang aus der nicht vollkommenen Reinheit der Ober-

Digitized by Google

Versilberung. Hr. Ruolz benutzt dazu Cyansilber aufgelöst in Cyankalium, sonst ist der Procefs ganz derselbe. Diese Versilberung ist anwendbar auf Messing, Bronze, Kupfer, Zinn, Eisen (selbst Gufseisen), Stahl, und, zu Verzierungen, auch auf Platin und Gold. Sie ist sehr dauerhaft; eine von der Commission geprüfte, auf diese Weise versilberte Messingplatte widerstand der Wirkung des schmelzenden Aetzkalis.

Eine Lösung von 1 Grm. Cyansilber und 10 Grm. gelben Cyaneisenkalium in 100 Grm. Wasser gab der Commission, mittelst einer Säule aus 4 Elementen von obenbenannter Beschaffenheit (wahrscheinlich innerhalb zwei Minuten) auf eine Platte von 5 Centimeter Seite durchschnittlich:

	von Kupfer	Kupfer	Messing
Temperatur der Flüssigkeit	45° C.	30° C.	30° C.
Silber	0,0114	0,0083	0,0077.

Platinirung. Mit Anwendung der Cyaniden hat das Platiniren grofse Schwierigkeiten, da es 100 bis 200 Mal länger dauert, um eine eben so dicke Schicht von Platin als von Gold oder Silber niederzuschlagen. Nach den Versuchen der Commission wurde, mittelst des Stroms der erwähnten Batterie von 6 Elementen, aus einer Lösung von 1 Grm. Cyanplatin und 10 Grm. gelben Cyaneisenkalium in 100 Grm. Wasser, bei 85° C., innerhalb 4 Minuten nur 1 Milligrm. Platin auf eine Messingplatte von 5 Centim. Seite niedergeschlagen, so dafs die Platinschicht nur eine Dicke von 0,00001 Millimeter besafs.

fläche der angewandten Platte. Uebrigens hat man in den obigen Zahlen nichts absolutes zu suchen; sie hängen ganz von den Umständen ab, welche die Stromstärke modificiren. Bei einer Säule von schon sechs Elementen, wird sich demnach z. B., unter sonst gleichen Umständen, desto mehr Gold auf die Flächeneinheit der zu vergoldenden Platte niederschlagen, als man diese Platte kleiner nimmt. *P.*

Digitized by Google

Mit einer Auflösung von Kaliumplatinchlorid in Aetzkalilauge geht jedoch das Platiniren eben so leicht und rasch vor sich als das Vergolden und Versilbern. Zur Bereitung des Platindoppelsalzes kann man sich des rohen Platins bedienen, da die beigemischten Metalle nicht schädlich wirken.

Verkupferung. Hr. Ruolz bewerkstelligt sie mittelst Cyankupfer aufgelöst in Cyankalium oder Cyannatrium (*Cyanures alcalins*); allein die Fällung des Kupfers ist schwieriger als die der edlen Metalle. Mit dem Strom von 8 Elementen der mehrmals beschriebenen Säule erhielt die Commission aus einer Lösung von 1 Grm. Kupfercyanid in 99 Grm. Wasser, bei 30° C., auf eine Silberplatte von 5 Centimet. Seite durchschnittlich nur 0,0023 Grm. Kupfer in drei Minuten abgelagert [1]).

Verbleiung. Das Verbleien geschieht mittelst einer Auflösung von Bleioxyd in Aetzkali, und läfst sich anwenden auf Eisenblech, Gufseisen, so wie überhaupt auf alle Metalle.

Verzinnung, bewirkt Hr. Ruolz, wie früher schon Dr. Böttger, mittelst einer Auflösung von Zinnoxyd in Kalilauge, namentlich für Metalle, wie Eisen oder Zink. Metalle, wie Kupfer, Bronze, Messing, die negativer als Zinn sind, kann man mit diesem selbst geradezu zur Kette verbinden, und dabei eine Auflösung von Zinn in Cremor Tartari anwenden. Dieser Proceſs ist schon längst, unbewufst, dafs es ein galvanischer sey, zum Verzinnen der Nadeln benutzt, indem man diese mit gekörntem Zinn und einer Weinsteinlösung zusammenbrachte.

Verkobaltung, *Vernickelung.* Hr. R. hat der Aca-

1) Der Bericht meint, man könne auf diese Weise Eisen oder Gufseisen einen Ueberzug von Messing geben, indem man Kupfer und Zink darauf niederschlage, und es dann in Kohlenpulver glühe. — Beiläufig bemerkt, ist Hrn. Ruolz's Methode eine sehr unvollkommene; es giebt, wie mir längst bekannt, eine ungleich einfachere und bessere. *P.*

Digitized by Google

demie verkobaltete und vernickelte Gegenstände vorgelegt; allein der Bericht sagt nicht, wie dieselben bereitet wurden. Es wird nur bemerkt, dafs man das Kobalt zur Bekleidung kupferner musikalischer Instrumente angewandt habe, zu diesem Behufe zwar Platin, Gold oder Silber den Vorzug verdiene, doch aber das Kobalt zur Variation der Tinten angewandt werden könne.

Verzinken. — Der Bericht läfst sich weitläufig über den Nutzen des Verzinkens auf nassem Wege aus, besonders des Verzinkens von Eisendraht, Eisenblech, gufseisernen Gegenständen (Kanonenkugeln) u. s. w. — (einen Nutzen, der nach dem bereits in den Annalen, Bd. LII S. 340 Mitgetheilten nicht zu bezweifeln ist) — sagt aber nicht, was für eine Flüssigkeit hiezu angewendet werde. (vermuthlich eine Auflösung von Zinkoxyd in Kalilauge oder eine mit Kalilauge in Ueberschufs versetzte Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd [1]). *P.*)

1) Zum *Verzinken* auf nassem Wege hat übrigens schon früher Hr. Dr. R. Böttger in seinen „*Neuerett Beiträgen zur Physik und Chemie*," S. 27, ein sehr einfaches Verfahren angegeben, welches auch schon technisch angewandt wird. Es heifst daselbst: — „Bringt man fein granulirtes Zink, (welches man erhält, wenn man das in Flufs gebrachte Metall in einen zuvor erwärmten eisernen Mörser ausgiefst und die flüssige Masse schnell mit der eisernen Reibkeule bis zum Erstarren tüchtig durcheinander reibt) in eine Porcellanschale oder in irgend ein anderes passendes nicht metallisches Gefäfs, übergiefst dasselbe mit einer gesättigten Salmiaklösung, erhitzt diese bis zum Kochen und wirft dann die zu verzinkenden Gegenstände (Kupfer, Messing) hinein, so überziehen sich dieselben innerhalb weniger Minuten, und zwar unter stets fortgesetztem Kochen der Masse, mit einer *spiegelblanken* Zinkschicht, die durch mechanisches Reiben nur äufserst schwierig zu entfernen ist." — Weinstein statt Salmiak, oder Kadmium statt des Zinks genommen, führt nicht zum Ziel. — Hr. Dr. R. vermuthet, dafs obiges Verfahren auch auf Eisen anwendbar sey.

Digitized by Google

XXI. *Ueber die Bestimmung der Coëfficienten der Wärmeleitung der Metalle; von Hrn. E. Péclet.*

(*Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. II p.* 107.)

Wenn eine Platte eines homogenen Körpers von zwei parallelen ebenen Flächen begränzt ist, und jede derselben in einer constanten Temperatur erhalten wird, so ist, nach allgemeiner Annahme, die Wärmemenge, welche durch die Platte geht, proportional direct dem Temperaturunterschiede ihrer Flächen und umgekehrt ihrer Dicke. Diese beiden Gesetze sind aber nicht direct verificirt, und man kennt für keinen Körper die Werthe der Coëfficienten des Leitungsvermögens. Diese Lücke auszufüllen ist der Zweck der von mir unternommenen Arbeit.

In den Lehrbüchern der Physik giebt man ein, wenigstens scheinbar, sehr einfaches Mittel zur Bestimmung der Zahl von Wärme-Einheiten, die durch eine Metallplatte gehen, deren beide Flächen in constanten Temperaturen erhalten werden. Dieſs Mittel besteht darin, daſs man ein Metallgefäſs von gleichmäſsiger Dicke nimmt, in dasselbe Wasserdampf leitet und äuſserlich dasselbe mit Eis umgiebt. Aus der Menge des geschmolzenen Eises ergiebt sich dann die Wärmemenge, welche das Metall während der Dauer des Versuchs bei einem Temperatur-Unterschied von 100° C. durchdrungen hat; und aus der bekannten Flächengröſse und Dicke des Metalls leitet man dann die Wärmemenge her, welche in der Einheit der Zeit eine Platte von der Gröſse gleich der Flächeneinheit und von der Dicke gleich der Längeneinheit bei einem Temperatur-Unterschiede gleich 1° durchdringen würde.

Digitized by Google

Ich habe den Gebrauch des Eises verworfen, da er zu viele Fehlerquellen darbietet, habe vielmehr anfangs folgende Vorrichtung angewandt. Zwei concentrische Gefäfse von Weifsblech, das eine von $0^m,15$, das andere von $0^m,30$ Durchmesser, waren nach unten verengt, so dafs sie dort nur $0^m,08$ und $0^m,12$ im Durchmesser hielten. Der Zwischenraum, der sie trennte, war unten durch einen Korkring verschlossen, und das innere Gefäfs durch eine kreisrunde Metallplatte von gleichem Durchmesser, gehalten in einigen Abstand vom unteren Rand des Gefäfses durch drei kleine, am Rande angelöthete Stifte, die in den Korkring eingesteckt waren; Glaserkitt überzog den Zwischenraum, den Rand der Platte und die Unterseite des Korks. Der Zwischenraum beider Cylinder war mit gekämmter Wolle ausgefüllt, das innere Gefäfs mit Wasser gefüllt, das man mittelst eines Stabes, der viele geneigte Flügel hatte und in seiner Axe ein Thermometer mit langem Behälter einschlofs, durch einander gerührt werden konnte; oben war diefs Gefäfs durch vier auf einander gelegte Glasplatten verschlossen. Unter der Metallplatte befanden sich zwei concentrische Cylinder, einer von 8, der andere von 2 Centimeter Durchmesser. Dieser letzte endigte nach oben in einem Trichter, dessen Ränder nicht den Umfang des äufseren Cylinders erreichten; die äufsere Röhre war durch einen, stark um die Röhre und die Platte fest gebundenen Streifen Wachstafft in einigen Abstand von der Platte gehalten. Wenn man nun Wasserdampf durch das innere Rohr eintreten liefs, so mufste er sich, vermöge dieser Einrichtung, gleichmäfsig in dem Trichter unter der Platte ausbreiten, und durch den Zwischenraum zwischen den Rändern des Trichters und der umgebenden Röhre austreten. Die Neigung des Trichters, seine Entfernung von der Platte und sein Abstand von dem Umfang des äufseren Rohrs waren so berechnet, dafs der Dampfstrahl immer gleichen Querschnitt behielt.

Digitized by Google

Der Gang bei den Beobachtungen war nun folgender. Man liefs in das, mitten unter der Platte befindliche Rohr einen grofsen Ueberschufs von Dampf eintreten; man rührte die Flüssigkeit regelmäfsig um, und wenn sie fast auf 25° C. gelangt war, zählte man an einem Chronometer die Zeiten der Erwärmung von 5 zu 5°.

Angenommen, dafs die durch die Platte gehenden Wärmemengen sich direct wie der Temperaturunterschied ihrer beiden Oberflächen verhielte, würde der Temperatur-Anwuchs, welchen während einer Secunde ein Temperatur-Unterschied von 1° hervorbrächte, gegeben seyn durch die Formel:

$$a = \frac{m}{t}(Log\,A - Log\,T),$$

in welchem m den Modulus bezeichnet, A und T die Ueberschüsse der Temperatur des Dampfs über die der Flüssigkeit, zu Anfang und Ende der Zeit t. Zwei Beobachtungen gaben einen Werth von a, und die Einerleiheit solcher aus verschiedenen zu zwei combinirten Beobachtungen abgeleiteten Werthe, wenn sie vorhanden war, thaten die Richtigkeit des vorausgesetzten Gesetzes dar.

So wurden mit einer Kupferplatte von $0^m,011$ Dicke folgende Resultate erhalten.:

Successive Temperaturen der Flüssigkeit.	Zeitpunkte der Beobachtungen.	Ueberschufs der Temperatur des Dampfs über die der Flüssigkeit.	Zeitraum zwischen den zwei nächsten Beobachtungen.
24°,59	7′	75°,41	
30 ,74	8 49″	69 ,26	121″
36 ,89	10 55	63 ,15	135
43 ,03	13 5	56 ,97	140
49 ,18	15 34	50 ,82	146
55 ,33	18 25	44 ,67	167
61 ,48	21 58	30 ,52	196
67 ,63	25 55	32 ,36	233

Digitized by Google

Aus den beiden äufsersten Beobachtungen bestimmt, findet man $a = 0{,}000744$. Aus zwei auf einander folgenden Beobachtungen hergeleitet, findet man dagegen für a die Werthe: 0,00077; 0,00073; 0,00078; 0,00075; 0,00070 und 0,00073, von denen das Mittel $= 0{,}000752$. Ferner aus je zwei Beobachtungen der Reihe, mit Uebersprungung einer, ergeben sich für a die Werthe (die Nullen fortgelassen) 75, 77, 72, 76, 75, 72, wovon das Mittel 74,5. Endlich ergeben sich ähnlich, wenn man successiv 2, 3, 4, 5 Beobachtungen überspringt: 76, 73, 72, 76, 72, 76; 76, 75, 74, 73; 76, 74, 74; 74, 74, woraus die Mittelwerthe sind 74,5; 74,4; 74,5; 74.

Die Werthe von a weichen wenig von einander ab, und die kleinen Unterschiede, die man darin antrifft, folgen keinem regelmäfsigen Gang, müssen also den bei Versuchen dieser Art unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden; hauptsächlich aber entspringen sie aus einem Umstand, den wir weiterhin anzeigen werden.

Aehnliche Versuche mit dünneren Kupferplatten, mit Platten von Blei, Zink, Zinn, Eisen und verschiedenen Arten Gufseisen gaben ähnliche Resultate.

Das erste Gesetz des Wärmedurchgangs findet sich demnach bestätigt, wenigstens für die von mir angewandten Metalle und innerhalb der Temperaturgränzen der Beobachtungen.

Beim Vergleiche der Werthe von a für Platten von gleichem Metall, aber verschiedener Dicke, fand ich sie zu meiner Ueberraschung beinahe gleich, obwohl bei mehren Metallen die Dicken von 1 bis 20 Millimeter variirten; ich zweifelte daher an dem Gesetz in Bezug auf den Einfluſs der Dicke. Allein bei allen diesen Versuchen hatte ich bemerkt, daſs die Geschwindigkeit des Umrührens einen sehr merklichen Einfluſs ausübe. Der Werth von a nahm mit dieser Geschwindigkeit merklich zu oder ab, so daſs er bei einem und demselben Versuch nur constant blieb, wenn das Umrühren fast gleichmäfsig

Digitized by Google

geschah. Erwägend überdiefs, dafs der Dampf bei seiner Verdichtung die Unterseite der Platte mit einer fast stagnirenden Wasserschicht bekleiden mufste, so stand nicht zu bezweifeln, dafs bei diesen Versuchen die den Dampf berührende Oberfläche der Platte eben so wenig auf 100° C. war, als die andere auf der vom Thermometer angegebenen Temperatur, und dafs die Wärme in der That eine Metallplatte durchdrang, die zwischen zwei Wasserschichten eingeschlossen war, einer fast unbeweglichen und einer sich nur langsam erneuenden; da nun die Leitungsfähigkeit des Wassers sehr klein ist gegen die der Metalle, so verschwand der Einfluss der letzteren.

Um diese Muthmafsung zu prüfen, liefs ich die Dampfheizung fort, füllte das Gefäfs mit Wasser von 0°, und tauchte die 1 bis 2 Millimeter dicke Platte, welche dasselbe unten verschlofs, in ein grofses Gefäfs mit Wasser von der gewöhnlichen Temperatur. Ich versah den inwendigen Umrührer an seinem Ende mit Lappen von Haartuch, welche bei der Bewegung die Oberfläche der Platte streiften; und das Wasser, welches die äufsere Fläche benetzte, erneute ich mittelst eines Bandes von Garn, welches senkrecht in einem Rahmen ausgespannt war, und damit rasch hin und her geführt wurde. Durch diese Vorrichtung erwärmte sich das Wasser sehr langsam, und die Flüssigkeit, welche die Oberflächen der Platte benetzte, konnte rasch erneut werden.

Mit diesem neuen Apparate wurden die Coëfficienten der Wärmeleitung für Bleiplatten von 1,0; 2,5; 6,0; 9,5; 15,0 und 25,0 Millimetern Dicke folgendermafsen gefunden: 0,00060; 0,00054; 0,00049; 0,00047; 0,00037; 0,00025. Der Einfluss der Dicke geht aus diesen Zahlen auf's einleuchtendste hervor. Versuche mit Platten von Eisen, Zinn, Zink und Kupfer gaben analoge Resultate; allein die Zunahme der Leitungsfähigkeit bei Abnahme der Dicke war desto schwächer je dünner die Platten waren, und je besser ihr Metall leitete.

Digitized by Google

Hienach mufste ich glauben, dafs man, wenn man die die beiden Flächen der Platten benetzenden Flüssigkeiten mit noch gröfserer Geschwindigkeit erneute und dicke Platten von wenigst leitenden Metallen anwendete, zu Coëfficienten gelangen würde, die im umgekehrten Verhältnifs der Dicken ständen.

Zu dem Ende construirte ich einen neuen Apparat, bei welchem der innere Umrührer durch ein Räderwerk in Bewegung gesetzt wurde, und der äufsere Umrührer, gleichfalls durch ein Getrieb bewegt, aus einem horizontalen, gegen das Gefäfs excentrischem Rade bestand, dessen Speichen aus straff gespannten Tressen gebildet waren, die bei der Rotationsbewegung an der Aufsenseite der Platte rieben.

Fig. 1 Taf. III [1]) zeigt einen senkrechten Durchschnitt dieses letzteren Apparats, Fig. 2 eine horizontale Projection und Fig. 3 ein Durchschnitt des unteren Theils vom Gefäfs, im gröfseren Maafsstabe. $ABCD$ ist ein Gefäfs von Weifsblech, geschlossen unten durch die Metallplatte EF, deren Ajustirungsweise in Fig. 3 abgebildet ist. Dieſs Gefäfs enthält ein Kupferrohr, welches in verschiedener Höhe Schaufeln (*palettes*) trägt, und unten daran Stücke von Haartuch; es ist in seiner Bewegung geschützt durch zwei umschliefsende Ringe, welche durch die Stäbe IK und MN gehalten werden (erstere fehlen in der Figur des Originals. *P.*); oben endigt es in einem kleinen gezahnten Rade. Das Gefäfs ist durch einen Deckel verschlossen, der fest gekittet ist, und durch den das Rohr geht, welches zum Umrühren der Flüssigkeit Flügel hat. Dieser Deckel trägt, 1 Centimeter über dem Rohr, einen Ring O, in welchen ein durchbohrter Kork gesteckt wird, bestimmt zur Festhaltung eines Thermometers, das mit seinem Behälter sich fast in der Mitte des Gefäfses befindet, und während der Bewegung des Umrührers still stehen bleibt.

$A'B'C'D'$ ist ein zweites Gefäfs, welches das er-

1) Folgt mit nächstem Heft. *P.*

Digitized by Google

stere umgiebt, und daran durch die drei Glasstäbe Y, Y, Y befestigt ist; es ist gefüllt mit gekämmter Wolle, und hat drei Füfse mit Stellschrauben M', M'', M''', welche auf den an das untere Gefäfs PQ gelötheten Unterlagen N', N', N' ruhen. Das Gefäfs $A'B'C'D'$ trägt das gezahnte Rad mit Handhabe, welches in das Getriebe des mittlichen Rohrs eingreift. Endlich enthält das Gefäfs PQ ein horizontales Rad, dessen Flügel von Tressen bei ihrer Bewegung gegen die Unterseite der Platte EF reiben. Dieses Rad wird gedreht durch den Trieb T, das gezahnte Rad UV und die Handhabe X, deren Axe durch die Stopfbüchse Z geht.

Mittelst dieses Apparats konnte ich die mit den Seiten der Metallfläche in Berührung stehende Flüssigkeit 1600 Mal in der Minute erneuen. Als ich in das offene Gefäfs Wasser von etwa 14° C. und in das innere Gefäfs Wasser von der gewöhnlichen Temperatur brachte, daneben Bleiplatten anwandte, die eine von 20, die andere von 15 Millimetern Dicke, betrug, unter gleichen Umständen, die Dauer der nämlichen Erwärmung des inneren Gefäfses bei der ersten Platte 500″ und bei der zweiten 380″. Die letztere Zahl weicht nur um 5″ von drei Vierteln der ersten ab. Man kann demnach das Gesetz der Dicken hiedurch als direct bewiesen ansehen.

Bei diesen Versuchen betrug die mittlere Temperatur des äufseren Bades 24°,04 C., und sie wich von den Extremen nur um einen kleinen Gradbruch ab; die Ueberschüsse der Temperaturen zu Anfange und Ende der Versuche waren 8°,91 und 9°,55 C. Alsdann war der Coëfficient der Erwärmung für die 20 Millimet. dicke Platte 0,000294. Das Gewicht des in dem Gefäfs enthaltenen Wassers, vermehrt um das Gewicht des Gefäfses, multiplicirt mit seiner Wärmecapacität, war 3,2870 Kilogrm. Folglich würde die bei einem Temperatur-Unterschiede von 1° durch die Platte gegangene Wärmemenge gleich seyn:

Digitized by Google

$$0{,}000294 \times 3{,}287 = 0{,}000966,$$

und da die Platte $0^m{,}005026$ Oberfläche hatte, so würde die unter denselben Umständen durch ein Quadratmeter gegangene Menge von Wärme-Einheiten gleich seyn:

$$0{,}000966 \times \frac{1}{0{,}005026} = 0{,}192$$

und für eine Platte von 1 Millimeter Dicke:

$$0{,}192 \times 20 = 3{,}84.$$

Nimmt man nun die von Hrn. Despretz gefundenen Verhältnisse der Leitungsfähigkeit der Metalle an, so erhält man für die Wärmemengen, die in 1" durch Platten von 1 Quadratmet. Fläche, 1 Millimet. Dicke, und einem constanten Temperatur-Unterschiede von 1° C. ihrer beiden Seiten gehen würden, folgende Zahlen:

Gold	21,28	Zink	7,74
Platin	20,95	Blei	3,84
Silber	20,71	Marmor	0,48
Kupfer	19,11	Porcellan	0,24
Eisen	7,95	Steingut	0,23.

Nach älteren Versuchen von Clément condensirt eine Kupferplatte von 1 Quadratmeter Fläche und 2 bis 3 Millimeter Dicke, wenn sie mit der einen Seite Dampf von 100° C. und mit der andern Wasser von 28° C. berührt, stündlich 100 Kilogrm. Dampf, was auf die Secunde 15 Wärme-Einheiten für einen Temperatur-Unterschied von 72° C. und 0,23 für einen Unterschied von 1° ausmacht.

Nach den neueren Versuchen der HH. Thomas und Laurens, bei welchen das Kupfer als ein einziges Rohr von kleinem Durchmesser angewandt wurde, verdampfen stündlich und auf 1 Quadratmeter 400 Kilogrm. Wasser bei einem Temperatur-Unterschied von 45°. Dieß macht 1,22 Wärme-Einheiten für die Secunde und für einen Temperatur-Unterschied von 1°. Die von den HH. Thomas und Laurens erhaltene Zahl ist höher

Digitized by Google

als die von Clément gefundene, weil die Durchgangsfläche die Form einer Röhre von kleinem Durchmesser hatte, mithin die Luft vollkommen ausgetrieben war, ein Umstand, der die Menge des verdichteten Dampfs sehr erhöht.

Man sieht, dafs, selbst unter den günstigsten Umständen, die für die Leitung der Wärmung durch Kupfer erhaltene Zahl, wenn man nicht die die Oberflächen benetzende Flüssigkeit erneut, weit kleiner ist als die, welche sich aus den in diesem Aufsatz beschriebenen Versuchen ergiebt, und zwar wegen der fast unbeweglichen Wasserschicht, welche wenigstens eine der Oberflächen benäfst.

Aus Vorstehendem folgt:

1) Eine directe Bestätigung der für den Durchgang der Wärme durch Körper angenommenen Gesetze.

2) Die Bestimmung des Werthes der Wärmeleitungs-Coëfficienten der Metalle.

3) Die für die Praxis wichtige Thatsache, dafs bei dem Heizen mit Dampf oder Flüssigkeiten, mit den gewöhnlich angewandten Vorrichtungen, die Natur und Dicke des Metalls keinen oder wenigstens einen sehr geringen Einfluſs auf die durchgehende Wärmemenge ausübt, und dafs man die wirkliche Leitungsfähigkeit sehr erhöht, wenn man die Flüssigkeiten, welche die inneren und äufseren Seiten der Gefäfse oder Röhren benetzen, rasch erneut.

XXII. *Ursächliches der Thermo-Elektricität*; von *Baron F. v. Wrede.*

Becquerel hat vor mehren Jahren angegeben, dafs die Ordnung der Metalle, nach welcher sie, in Berührung mit einander erwärmt, positiv elektrisch werden, dieselbe sey, welche sie hinsichtlich ihres Wärmestrahlungsver-

Digitized by Google

mögens befolgen. Er vermuthet darnach, dafs die thermo-elektrischen Eigenschaften der Körper möglicherweise in einem directen Verhältnifs zu ihrem Wärmestrahlungsvermögen stehen.

Wenn diese Vermuthung richtig ist, so mufs man annehmen, dafs bei dem Contacte zweier Metalle eine Wärmestrahlung von den einander berührenden Flächen stattfinde, wie in der Luft, und dafs der Unterschied zwischen ihrem Strahlungsvermögen die Richtung und Intensität des Stromes bestimme.

Da das Eisen, wie bekannt, die Eigenschaft besitzt, bei Berührung mit fast allen anderen Metallen, in niederen Temperaturen stark *positiv* zu seyn, in höheren dagegen *negativ*, so mufs, falls die Vermuthung richtig ist, das Wärmestrahlungsvermögen desselben bei niederen Temperaturen gröfser, bei höheren aber kleiner als das aller übrigen Metalle seyn.

Um dieſs in Bezug auf Kupfer auszumitteln, wurden zwei möglichst gleiche Tiegel verfertigt, der eine von Eisen, der andere von Kupfer. Diese Tiegel wurden mit gleichen Gewichten Kupferspähnen gefüllt, und darin der Verbindungspunkt eines thermo-elektrischen Paares, bestehend aus einem Kupfer- und einem Silberdraht, gestellt. Die Tiegel wurden nun bis zum Glühen erwärmt, und darauf erkalten gelassen, während die Stellung des mit dem elektrischen Paare verknüpften Galvanometers (des in dies. Annal. Bd. LIII S. 604 erwähnten) unausgesetzt beobachtet wurde, nach Zeiträumen, die gleich waren der Oscillationszeit des Instruments. Der Unterschied zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Angaben des Instruments lieferte ein relatives Maafs von der Erkaltungsgeschwindigkeit der Tiegel, und folglich auch eins vom Strahlungsvermögen des Eisens und des Kupfers bei verschiedenen, von dem Galvanometer angezeigten Temperaturen. Hiebei zeigte es sich nun aufs Deutlichste, dafs das Eisen anfänglich, bei der höheren Temperatur, ein

ge-

Digitized by Google

geringeres, und gegen das Ende, oder bei niedrigerer Temperatur, ein bedeutend *gröfseres* Strahlungsvermögen als das Kupfer besafs.

Hierauf wurde in den Kupfertiegel der Verbindungspunkt eines thermo-elektrischen Paares aus Eisen und Kupfer gestellt, und die Anzeigen des Galvanometers, während der Erkaltung des Tiegels, vom Glühen ab, wie zuvor, beobachtet. Um diese Resultate vergleichbar mit den vorhergehenden zu machen, wurde der Stand des Galvanometers besonders für jede der beiden thermoelektrischen Ketten einzeln beim Schmelzpunkt des Bleis beobachtet. Als nun die Resultate aller Versuche mit einander verglichen wurden, zeigte sich: 1) dafs das Galvanometer in dem letzteren Versuch auf seinem Nullpunkt stand bei fast ganz derselben Temperatur, bei welcher Eisen und Kupfer ein gleiches Wärmestrahlungsvermögen besafsen, und 2) dafs die bei dem ersten Versuch erhaltenen Unterschiede in den Erkaltungsgeschwindigkeiten des Eisens und Kupfers fast ganz proportional waren den beim letzteren Versuch mit der Temperatur variirenden Angaben des Galvanometers, so dafs wenn man erstere mit einer gewissen Constanten multiplicirte, die Producte vollkommen die Angabe des Galvanometers bei der entsprechenden Temperatur im letzten Versuche darstellten. Aus allen diesem scheint demnach aufs Bestimmteste zu folgen, dafs Becquerel's Vermuthung richtig ist. (Vorläufige Anzeige aus den *Forhandlinger ved de skandinav. Naturforsk. andet Möde, p.* 250.)

Digitized by Google

Oeffentliche Anerkennung der Ohm'schen Theorie in England.

Wie bereits in einem früheren Hefte beiläufig erwähnt wurde, hat die Königl. Gesellschaft zu London in ihrer Jahressitzung, am 30. Nov. 1841, die Verdienste Ohm's um die Elektricitätslehre durch Ertheilung der Copley'schen Medaille belohnt. Nachstehendes sind die für den Empfänger wie für die Verleiher gleich ehrenvollen Worte, mit welchen diese Handlung in den Berichten der Gesellschaft niedergelegt worden ist.

Der Vorstand (*Council*) hat für dieses Jahr die Copley'sche Medaille dem Dr. G. S. Ohm, in Nürnberg, zuerkannt, für seine Untersuchungen über die Gesetze der elektrischen Ströme, die in verschiedenen Abhandlungen in Schweigger's Journal und Poggendorff's Annalen, so wie in einem besonderen Werke: *Die galvanische Kette, mathematisch bearbeitet*, erschienen zu Berlin im J. 1827, enthalten sind [1]). In diesen

1) Das Original giebt ein Verzeichniss der von Ohm über Elektricität geschriebenen Abhandlungen, das indefs nicht vollständig ist. Wir geben es hier mit Ausfüllung der Lücken, hoffend, damit verschiedenen Lesern einen Dienst zu erweisen.

1. Vorläufige Anzeige des Gesetzes, nach welchem Metalle die Contact-Elektricität leiten (dies. Annal. Bd. IV S. 79, ausführlicher Schweigg. Journ. Bd. 44 S. 110) – 1825.

2. Ueber Leitungsfähigkeit der Metalle für Elektricität (Schweigger's Journ. Bd. 44 S. 245 und 370) — 1825.

3. Bestimmung des Gesetzes, nach welchem Metalle die Contactelektricität leiten, nebst einem Entwurf zu einer Theorie des Volta'schen Apparats und des Multiplicators (Schweigg. Journ. Bd. 46 S. 137) — 1826.

4. Versuch einer Theorie der durch galvanische Kräfte hervorgebrachten elektroskopischen Erscheinungen (dies. Ann. Bd. VI S. 459, Bd. VII S. 45 und 117) — 1826.

Digitized by Google

Werken hat Dr. Ohm zuerst die Gesetze der elektrischen Kette aufgestellt, ein Gegenstand von aufserordentlicher (*vast*) Wichtigkeit, und bis dahin in der gröfsten Unsicherheit liegend. Er hat gezeigt, dafs die gewöhnlichen verworrenen (*vagen*) Unterscheidungen von Intensität und Quantität keinen Grund haben, und alle aus diesen Betrachtungen abgeleiteten Erklärungen höchst irrig sind. Er hat, sowohl theoretisch als experimentell, bewiesen, dafs die Wirkung einer Kette gleich ist der Summe der elektromotorischen Kräfte, dividirt durch die

5. Einige elektrische Versuche (Schweigg. Journ. Bd. 49 S. 1) — 1827.

6. Nachträge zu seiner mathematischen Bearbeitung der galvanischen Kette (Kastner's Archiv, Bd. XIV S. 475) — 1828.

7. Experimentale Beiträge zu einer vollständigen Kenntnifs des elektromagnetischen Multiplicators (Schweigg. Journ. Bd. 55 S. 1) — 1829.

8. Theoretische Herleitung der Gesetze, nach welchen sich das Erglühen von Metalldrähten durch die galvanische Kette richtet, und nähere Bestimmung der Modification, die der elektrische Strom durch den Einfluss von Spitzen erleidet (Kastner's Archiv, Bd. XVI S. 1) — 1829.

9. Nachweisung eines Uebergangs von dem Gesetze der Elektricitätsverbreitung zu dem der Spannung (Kastn. Archiv, Bd. XVII S. 1 und 452) — 1829.

10. Gehorcht die hydroelektrische Kette den von der Theorie ihr vorgeschriebenen Gesetzen oder nicht? Frage und Antwort (Schweigger's Journ. Bd. 58 S. 393) — 1830.

11. Versuche zur näheren Bestimmung der Natur unipolarer Leiter (Schweigg. Journ. Bd. 59 S. 385 u. Bd. 60 S. 32) — 1830.

12. Versuche über den Zustand der geschlossenen einfachen galvanischen Kette und daran geknüpfte Beleuchtung einiger dunklen Stellen in der Lehre vom Galvanismus (Schweigg. Journ. Bd. 63 S. 1 und 159) — 1831.

13. An Thatsachen fortgeführte Nachweisung des Zusammenhangs, in welchen die mannigfaltigen Eigenthümlichkeiten galvanischer, insbesondere hydro-elektrischer Ketten unter einander stehen (Schwgg. Journ. Bd. 63 S. 385; Bd. 64 S. 21, 138 und 257) — 1832.

14. Ueber eine verkannte Eigenschaft der gebundenen Elektricität (Schweigg. Journ. Bd. 65 S. 129) — 1832.

15. Zur Theorie der galvanischen Kette (Schweigg. Journ. Bd. 67 S. 341) — 1833.

Digitized by Google

Summe der Widerstände, und dafs, wenn dieser Quotient gleich ist, von welcher Natur der Strom auch seyn mag, ob volta'scher oder thermo-elektrischer, der Effect der nämliche ist. Er hat auch die Wege gezeigt, die einzelnen Widerstände und elektromotorischen Kräfte in der Kette mit Genauigkeit zu bestimmen. Das Licht, welches diese Untersuchungen auf die Theorie der strömenden Elektricität geworfen haben, ist sehr bedeutend, und obgleich die Arbeiten von Ohm länger als zehn Jahre vernachlässigt worden sind (Fechner ist der einzige Physiker, der innerhalb dieser Zeit seine Ansichten annahm und bestätigte), so haben doch in den letzten fünf Jahren Gaufs, Lenz, Jacobi, Poggendorff, Henry und mehre andere ausgezeichnete Physiker den grofsen Werth seiner Untersuchungen, so wie die Verpflichtung gegen ihn, den Führer bei ihren eigenen Forschungen, anerkannt. Wäre das Werk von Ohm früher bekannt, und anerkannt worden, so würde die Thätigkeit der Experimentatoren besser belohnt worden seyn [1]). Die erfahrensten Galvaniker Englands haben für den Beistand, welchen sie aus dieser Quelle schöpften, und für die Genauigkeit, mit welcher die beobachteten Erscheinungen beständig der Ohm'schen Theorie entsprechen, das kräftigste Zeugnifs abgelegt. Es mufs jedoch bemerkt werden, dafs diese Uebereinstimmung gänzlich unabhängig ist von der Hypothese, welche man über den Ursprung der elektromotorischen Kraft fassen mag; sie bleibt bestehen, diese Kraft mag als vom Contacte ungleicher Metalle oder aus chemischer Action entspringend angesehen werden [2]).

1) „Die galvanische Kette" ist erst im vorigen Jahre durch eine Uebersetzung in Taylor's *Scientific Memoirs, Vol. II*, in England bekannt geworden. *P.*

2) Sehr wahr; allein eben so gewifs ist, dafs wie diese Theorie überhaupt Maafs und Zahl auf die Erscheinungen anzulegen lehrt, sie auch bei der Frage über den Ursprung der galvanischen Elektricität Anhaltspunkte gewährt, welche man ohne sie nicht besitzt. *P.*

Digitized by Google

1842. ANNALEN No. 2.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LV.

I. *Ueber das elektro-chemische Aequivalent des Wassers; von Wilhelm Weber.*

Nach Faraday's zahlreichen Versuchen scheint es keinem Zweifel unterworfen zu seyn, dafs bei chemischen Zersetzungen durch den galvanischen Strom für jeden Körper die zersetzte Masse desselben zu der darauf verwandten Stromquantität, d. h. zu der während der Zersetzung durch den Querschnitt der Kette gegangenen Elektricitätsmenge, in einem constanten Verhältnisse stehe, wie auch der galvanische Strom hervorgebracht werde, und unter welchen Verhältnissen der zersetzte Körper sich befinden möge. Diesem wichtigen Gesetze ist noch das andere von Faraday gefundene eben so wichtige Resultat hinzuzufügen, dafs chemisch aequivalente Massen verschiedener Körper zu ihrer Zersetzung gleiche Stromquantitäten, d. i. gleiche Elektricitätsmengen, gebrauchen. Z. B. sind 9 Grm. Wasser und 36,5 Grm. Salzsäure chemisch aequivalente Massen, und brauchen, nach Faraday, gleiche Elektricitätsmengen zu ihrer Zersetzung in Sauerstoff- und Wasserstoffgas, und in Chlor- und Wasserstoffgas. Wenn man hiernach von der Elektricität wie von einem Körper spricht, welcher sich mit andern Körpern (mit den Bestandtheilen des zersetzten Körpers) nach ihren chemisch bestimmten aequivalenten Verhältnissen verbindet, man eine gewisse Quantität (positiver oder negativer) Elektricität als Maafs annimmt, und die Massen anderer Körper bestimmt, die sich damit verbinden, so nennt Faraday die letzteren elektro-chemische Aequivalenten, denen sie proportional seyen. Die

1) Aus den Resultaten des magnetischen Vereins, 1841.

Digitized by Google

chemischen und elektro-chemischen Aequivalente unterscheiden sich hienach blofs durch das verschiedene ihnen zum Grunde gelegte Maafs, nämlich bei jenen die Masseneinheit des Sauerstoffs (oder Wasserstoffs), bei diesen die Masseneinheit der Elektricität. Faraday selbst hat zwar die Masse der Elektricität, die er hiebei als Einheit annimmt, nicht näher bestimmt; wollte man dazu aber die Masse nehmen, welche sich mit der Masseneinheit Sauerstoff (oder Wasserstoff) im Wasser zu Sauerstoffgas (oder Wasserstoffgas) verbindet, so würden die beiden Arten von aequivalenten Massen vollkommen identisch werden. Sollen daher elektro-chemisch aequivalente Massen etwas anderes als chemisch aequivalente Massen bedeuten, so müssen sie nach einem anderen Grundmaafse der Elektricität gemessen werden, welches aus einer andern Klasse elektrischer Wirkungen abgeleitet wird. Am nächsten bietet sich dazu die Klasse der magnetischen Wirkungen der Elektricität im galvanischen Strome dar, weil diese Wirkungen in der Lehre vom Magnetismus auf absolute Maafse zurückgeführt und genaue Messungsmethoden dafür ausgebildet worden sind.

Als absolutes Maafs der Elektricität (der positiven oder negativen, oder beider zusammen) wird hiernach diejenige Menge Elektricität genommen, die in der Zeiteinheit (Secunde) durch den Querschnitt eines Leiters gehen mufs, welcher in einer Ebene die Flächeneinheit begränzt, um in der Ferne identische Wirkungen mit dem absoluten Grundmaafs des freien Magnetismus hervorzubringen.

Es wird nun von besonderem Interesse seyn, mit Zugrundelegung dieses absoluten Maafses der Elektricität das elektro-chemische Aequivalent irgend eines Körpers, z. B. das des Wassers, zu bestimmen, woraus es dann leicht ist, nach dem von Faraday entdeckten Gesetze die elektro-chemischen Aequivalente anderer Körper mit Hülfe ihrer chemisch bestimmten Aequivalente,

Digitized by Google

denen sie proportional sind, abzuleiten. Die Bestimmung des elektro-chemischen Aequivalents des Wassers mit Zugrundelegung des oben festgesetzten Maafses der Elektricität soll nun den Gegenstand dieses Aufsatzes bilden.

Zu diesem Zwecke ist es also erforderlich, dafs irgend eine mefsbare magnetische Wirkung des galvanischen Stroms beobachtet werde, während eine bestimmte Quantität Wasser zersetzt wird. Dazu ist aber weder die Wirkung des Stroms auf die Sinus-Boussole von Pouillet, noch auf die Tangenten-Boussole von Nervander brauchbar, weil diese Instrumente zwar richtige Vergleichungen der Stromintensitäten, aber keine absoluten Bestimmungen geben können. Das im vorigen Heft dieser Annalen, S. 27, beschriebene Instrument scheint daher allein dazu geeignet zu seyn. In der That ist dieſs das einfachste und bequemste, wenn es sich nicht um feinere Messungen handelt, und selbst diese würden sich damit ausführen lassen, wenn das Instrument selbst auf die Weise ausgeführt würde, dafs der Kupferkreis sehr grofs, die Nadel aber sehr klein, und dabei doch wie in einem Magnetometer an einem Faden aufgehangen und mit Spiegel versehen wäre, um mit Fernrohr und Skale beobachtet zu werden.

In Ermanglung der feineren Ausführung eines solchen Instruments habe ich ein auf anderen Principien beruhendes, zu anderen Zwecken bestimmtes Instrument benutzt, wovon hier kurz erwähnt werden möge, was zum vorliegenden Zwecke nöthig ist. Es wird dabei gar keine Magnetnadel zu Hülfe genommen, sondern blofs der Leiter des galvanischen Stroms selbst benutzt.

Ein mit Seide übersponnener Kupferdraht von bekannter Länge wird auf einer cylindrischen Rolle von bestimmtem Durchmesser sorgfältig aufgewunden, so dafs alle Windungen einem Systeme concentrischer Kreise sehr nahe kommen, und der Flächeninhalt dieser Kreise

Digitized by Google

für die von jenem Drahte umwundene Fläche gesetzt werden kann, der aus der Länge des Drahts, dem Durchmesser der Rolle und der Zahl der Umwindungen leicht berechnet werden kann, und mit S bezeichnet werde.

Die beiden Enden des Drahts führen zu zwei von einander isolirten Metallhäkchen an der Rolle, an welche zwei andere nicht übersponnene feine Drähte angeknüpft sind, an denen die ganze Drahtrolle *bifilar* aufgehangen wird.

Die *bifilare* Aufhängung der Rolle an den beiden letzteren Drähten hat einen doppelten Zweck: *erstens* nämlich denselben wie beim Bifilar-Magnetometer, um eine bestimmte Directionskraft D zu gewinnen, und darnach alle Kräfte, die auf die Rolle wirken und sie zu drehen suchen, zu bestimmen. Diese Directionskraft kann zwar aus der Länge der Aufhängungsdrähte, ihrem Abstand und aus dem von ihnen getragenen Gewichte (in soweit nicht ihre eigene Elasticität berücksichtigt werden mufs) berechnet werden, doch findet man dieselbe genauer durch die in der Abhandlung von Gaufs (Annal. Bd. XXVIII S. 241 und 591) zur Bestimmung des Trägheitsmoments vorgeschriebenen Versuche, auf die hier verwiesen werden kann.

Jene beiden Aufhängungsdrähte haben aber *zweitens* hier noch den besonderen Zweck, dafs sie die Brücke bilden, durch welche der Strom sowohl von aufsen zum Drahte, als auch wieder zurückgeführt wird, ohne dafs dadurch die Beweglichkeit der Rolle im Geringsten beeinträchtigt wird, wie es der Fall ist, wenn man Metallspitzen gebraucht, die an der Rolle befestigt sind und in Quecksilbernäpfchen tauchen, wo die unvermeidliche Reibung keine Messungen gestattet.

Durch die bifilare Aufhängung wird erreicht, dafs auch dann, wenn der Strom durch die Rolle hindurchgeht, der Stand und die Schwingungen derselben mit gleicher Freiheit wie der Stand und die Schwingungen

Digitized by Google

des in den »*Resultaten*« für 1837 beschriebenen Bifilar-Magnetometers beobachtet werden können. Es ist daher gestattet, zu ihrer Beobachtung sich auch derselben feinen Hülfsmittel zu bedienen, nämlich einen Spiegel an der Rolle zu befestigen, und darin das Bild einer entfernten Skale mit einem Fernrohre zu beobachten. Auf diese Weise ist der Weg zu den feinsten galvanischen Messungen gebahnt, ohne Magnetnadeln zu Hülfe zu nehmen.

Es ist leicht, das Stativ, an welchem die Rolle aufgehängt ist, zuerst so zu stellen, dafs die Rolle den nämlichen Stand behält, wenn ein Strom von beliebiger Stärke bald vorwärts, bald rückwärts durch die Rolle geleitet wird, und hernach das ganze System um eine verticale Axe 90° zu drehen. Alsdann ist das Instrument zur Ausführung unserer Messung vorbereitet.

Die Messung besteht dann darin, dafs der nämliche Strom, der im Wasserzersetzungsapparate das Wasser zersetzt, durch unser Instrument geleitet wird, wo dann die Kraft des horizontalen Theils des Erdmagnetismus den Stand ändert und eine Ablenkung hervorbringt. Diese Ablenkung mufs während der Dauer der Wasserzersetzung in kurzen Zwischenräumen genau beobachtet werden. Es leuchtet dann leicht ein, dafs die absolute Intensität G des galvanischen Stroms für irgend einen Augenblick, wo die Ablenkung φ beobachtet wird, durch folgende Gleichung bestimmt sey:

$$STG = D \operatorname{tang} \varphi,$$

wo T die absolute horizontale Intensität des Erdmagnetismus am Beobachtungsorte bezeichnet. Ist also T bekannt, und S und D, wie oben angegeben worden ist, genau bestimmt, so läfst sich die Intensität G aus der beobachteten Ablenkung φ berechnen, und aus allen ihren Werthen für den Zeitraum t, wo die Wasserzersetzung geschah, die Quantität E der durch die Rolle gegangenen und zur Wasserzersetzung verbrauchten Elektricität

Digitized by Google

$$E = \int G\,dt$$

mit grofser Genauigkeit nach dem oben festgesetzten absoluten Maafse bestimmen. Dividirt man hiemit die in Milligrammen ausgedrückte Menge des zerlegten Wassers W, so giebt der Quotient $\frac{W}{E}$ diejenige Menge Wasser, welche durch das festgesetzte absolute Maafs der Elektricität zerlegt wird, d. i. das gesuchte elektro-chemische Aequivalent des Wassers.

Nach dieser Auseinandersetzung der angewandten Messungsmethode lassen sich die Resultate der Messungen selbst kurz zusammenfassen.

Der auf die Rolle aufgewundene Draht bildete 1130 Umwindungen; die Peripherie der Rolle war 164 Millimeter, die Länge des Drahts 253600 Millimeter. Hieraus ergiebt sich S:

$$S = 4638330 \text{ Quadratmillimeter.}$$

Das Trägheitsmoment der Rolle K war nach bekannten Vorschriften gefunden worden:

$$K = 779400000.$$

Die Schwingungsdauer t, die sich etwas mit der Temperatur änderte, war

bei der 1sten und 2ten Messung	$t = 8'',0702$	118111000
bei der 3ten -	$t = 8,0803$	117817000
bei der 4ten und 5ten -	$t = 8,0904$	117523000

woraus sich die in der letzten Columne angegebenen Werthe der Directionskraft $\frac{\pi\pi K}{tt}$ ergeben.

Die absolute horizontale Intensität T des Erdmagnetismus konnte zur Zeit dieser Versuche in Göttingen nach einer fast gleichzeitigen Messung im magnetischen Observatorium

$$T = 1,7833$$

angenommen werden; jedoch wurden diese Beobachtungen in keinem eisenfreien Locale, sondern in einem Raume der Sternwarte gemacht, wo in mäfsigen Abständen sehr

Digitized by Google

viel Eisen sich befand. Es wurde daher durch comparative Messungen die horizontale Intensität an diesem Beobachtungsorte mit der im magnetischen Observatorium verglichen, und es ergab sich daraus die absolute Intensität des Erdmagnetismus für die Stelle, wo die Versuche gemacht wurden:

$$T = 1{,}7026.$$

Endlich ergab die gleichzeitige Beobachtung des Wasserzersetzungsapparats und des Galvanometers in den fünf Messungen folgende Resultate:

	Zersetztes Wasser in Milligrammen.	Zeitraum der Zersetzung.	Elektricitätsmenge nach absolut. Maafse.
1.	14,2346	1168″	1522,44
2.	14,2026	1280	1504,92
3.	14,0872	1137,5	1506,46
4.	14,0182	1154	1501,43
5.	13,9625	1263	1484,90

Es ergeben sich hieraus für das elektromotorische Aequivalent des Wassers folgende fünf Resultate:

0,009350	—0,000026
0,009437	+0,000061
0,009351	—0,000025
0,009337	—0,000039
0,009403	+0,000027

folglich im Mittel 0,009376

Die Unterschiede der einzelnen Messungen von diesem Mittelwerthe sind in der letzten Columne bemerkt.

Es möge noch beigefügt werden, dafs die Menge des zersetzten Wassers, wie gewöhnlich, aus dem Volumen der entwickelten Gase bestimmt wurde, und zwar wurden beide Gase aufgefangen und gemessen. Um die Absorption der Gase durch das Wasser zu vermeiden, geschah die Aufsammlung der ersteren über einer Queck-

Digitized by Google

silberwanne, welche Hr. Prof. Wöhler dazu zu leihen die Güte hatte. Das zu zersetzende Wasser bestand in wenigen Tropfen, welche, mit Schwefelsäure vermischt, das zugeschmolzene Ende einer *S*-förmig gekrümmten Röhre einnahm und den Dienst einer Retorte hiebei vertrat. Die atmosphärische Luft war gänzlich ausgeschlossen. Zur Durchleitung des galvanischen Stroms durch das Wasser dienten zwei Platindrähte, die in die Röhre eingeschmolzen waren, und, ohne sich zu berühren, durch das Wasser gingen. Die Wasserzersetzung hatte schon längere Zeit vor dem Anfang der Messung begonnen. Das Gas wurde feucht gemessen. Die Wände der Röhre, in welcher es aufgefangen wurde, waren, vor der Füllung mit Quecksilber, mit destillirtem Wasser befeuchtet worden. Der Einfluſs der Temperatur und des Barometerstandes wurden ebenfalls gehörig berücksichtigt. Die Beobachtungen wurden sämmtlich gemeinschaftlich von Hrn. Prof. Ulrich und mir ausgeführt.

Was endlich das gewonnene Resultat selbst betrifft, so darf die Harmonie der fünf Messungen unter einander als eine neue Bestätigung des Faraday'schen Satzes betrachtet werden, daſs zur Zersetzung derselben Menge Wasser immer gleiche Menge Elektricität gebraucht wird. Wenn es die Verhältnisse künftig gestatten, werden, um jene Bestätigung noch schlagender zu machen, diese Messungen unter noch mehr abgeänderten Verhältnissen wiederholt werden. Auch werden ähnliche Messungen bei andern Körpern statt des Wassers, z. B. bei der Salzsäure, ausgeführt werden.

Vergleicht man endlich das Resultat dieser Messungen mit denen in den *Result.* f. 1840, S. 27, über das Maximum der Stromintensität verschiedener Säulen, so erhält man, wie dort angeführt wurde, eine Kenntniſs von der Geschwindigkeit der Wasserzersetzung, welche mit dem galvanischen Strome unter besonders günstigen Verhältnissen erreicht werden kann, wonach zu beurtheilen ist,

Digitized by Google

ob der galvanische Strom zur Darstellung von Sauerstoff- und Wasserstoffgas mit Vortheil in practische Anwendung gebracht werden könne. Dafs das gewonnene Resultat endlich bei den mit Faraday's Volta-Elektrometer gemachten Versuchen eine nützliche Anwendung finde, um die absoluten Elektricitätsmengen dabei genauer zu bestimmen, und auf die magnetischen Wirkungen, welche dadurch hervorgebracht werden könnten, zu schliefsen, bedarf keiner weiteren Auseinandersetzung.

II. *Vom vorübergehenden Magnetismus, welcher durch galvanische Wirkung im Stahl erregt wird; von G. Th. Fechner.*

(Aus dessen *De magnetismo variabili qui chalybi actione galvanica inducitur commentatio*) [1]).

Obgleich die Methode, deren ich mich zu diesen Beobachtungen bedient habe, auf demselben Grundsatze beruht, wie jene, durch welche ich den veränderlichen Magnetismus des weichen Eisens untersuchte, so will ich sie doch kurz auseinandersetzen, theils um sie in's Gedächtnifs zurückzurufen, theils weil hier mehre Abweichungen von der früheren vorkommen.

Zwei Multiplicatoren, von denen ich den einen den *Messer*, den andern den *Inductor* nennen werde, sind in eine und dieselbe galvanische Kette eingeschaltet, so dafs das galvanische Fluidum sie nach einander durchströmt. Nach bekannten Gesetzen stehen dann die von diesen Mul-

1) Der Hr. Verf. sandte mir diese Schrift schon vor geraumer Zeit ein, bemerkend, die darin enthaltene Untersuchung künftig vollständiger für die Annalen mittheilen zu wollen. Da indefs der beklagenswerthe Gesundheitszustand des Verf. die Ausführung dieses Vorsatzes leider noch lange zu verschieben scheint, so habe ich geglaubt, die Arbeit, wie sie jetzt ist, den Lesern nicht weiter vorenthalten zu dürfen. *P.*

Digitized by Google

tiplicatoren angezeigten Stromstärken immer in einem und demselben Verhältnifs zu einander, wenn auch die Stärke des sie durchlaufenden Stroms sich sehr verändert. Dieſs Verhältnifs ist bei den Multiplicatoren, deren ich mich zu den folgenden Versuchsreihen (mit Ausnahme der sechsten) bedient habe, nach weiterhin anzuführenden Messungen ein solches, dafs die Kraft, mit welcher der Messer auf die darin eingeschlossene einfache Nadel wirkt, nur etwa den 66sten Theil derjenigen Kraft beträgt, welche der Inductor auf seine Nadel ausübt. Der Messer ist nämlich aus wenigen, der Inductor dagegen, den ich in Poggend. Ann. Bd. XXXXV S. 236 unter dem Namen K beschrieben habe, aus vielen Drahtwindungen zusammengesetzt.

Der Messer enthielt eine Doppelnadel von hartem Stahl, der Inductor eine einfache, und zwar beide so, dafs die Axen der Nadeln senkrecht gegen die Drahtwindungen lagen. Alle drei Nadeln waren fast bis zur Sättigung magnetisirt [1]), damit sie unter dem Einflufs der magnetisirenden Kräfte keinen anderen als vorübergehenden Magnetismus annehmen konnten. Die Zeit, welche zur Vollbringung einer bestimmten Anzahl von Oscillationen unter alleiniger Wirkung der Erde erforderlich war, wurde sowohl bei der doppelten als einfachen Nadel vor jeder Versuchsreihe auf's Genaueste bestimmt, und nach jeder Reihe wurde untersucht, ob keine Veränderung eingetreten sey.

Es seyen S und T die Zeiten, welche respective die doppelte Nadel des Messers und die einfache des Inductors zur Vollbringung einer und derselben Anzahl von Schwingungen unter alleiniger Wirkung der Erde gebrauchen; U und V aber die Zeiten, welche sie un-

1) Ich mufs bemerken, dafs dieser Sättigungszustand nicht ganz erreicht ward; denn wiewohl ich zur Magnetisirung derselben die stärksten Stäbe anwandte, welche ich zur Zeit der Versuche besafs, so habe ich doch später erfahren, dafs sie durch stärkere Magnetstäbe noch etwas mehr Magnetismus aufnehmen können.

Digitized by Google

ter gemeinschaftlichem Einflufs der Erde und des galvanischen Stroms dazu erfordern.

Wenn dem festen Magnetismus der Nadeln kein veränderlicher durch die Wirkung des Stroms hinzugefügt würde, so wäre die Stromstärke, aus den Beobachtungen des Messers berechnet:

$$\frac{S^2}{U^2} - 1 = u,$$

und aus denen des Inductors:

$$\frac{T^2}{V^2} - 1 = v,$$

in welchen Formeln für jeden Multiplicator diejenige Kraft als Einheit angenommen ist, mit welcher die Erde allein respective auf die doppelte oder einfache Nadel wirkt. Nach derselben Voraussetzung müfste der Bruch $\frac{v}{u}$ bei zunehmender Stärke des elektrischen Stroms constant bleiben. Dem ist aber nicht so; vielmehr beweisen die Versuche dafs $\frac{v}{u}$ mit steigender Stromstärke zunimmt, ein klares Zeugnifs, dafs die Wirkung des galvanischen Stroms den Magnetismus der Nadeln erhöht, und zwar bei der einfachen Nadel des Inductors mehr, als bei der einer weit schwächeren galvanischen Kraft ($= \frac{1}{66}$) ausgesetzten Doppelnadel des Messers.

Beispielshalber gebe ich hier aus der ersten Reihe der folgenden Versuche nachstehende einander entsprechende Werthe:

u.	v.	$\frac{v}{u}$.
0,0986	0,4546	4,610
4,158	22,064	5,3057

und aus der dritten:

u.	v.	$\frac{v}{u}$.
0,1206	3,3527	27,838
1,2382	38,361	30,982.

Digitized by Google

Da die Kraft, welche der Strom auf die innere Nadel des Messers ausübt, nur $\frac{1}{66}$ der Kraft war, mit welcher der Strom auf die Nadel des Inductors wirkte, so konnte der von der Nadel des Messers aufgenommene veränderliche Magnetismus vernachlässigt werden; denn er war bei allen folgenden Versuchen so gering, dafs aus seiner Vernachlässigung kein erheblicher Fehler zu befürchten stand. Die Richtigkeit dieses bestätigten die Versuche; hier mag die Bemerkung genügen, dafs der veränderliche Magnetismus, welchen die Nadel des Messers bei irgend einem der folgenden Versuche aufnahm, im Maximo nur 0,00224 ihres festen Magnetismus betrug (in der sechsten Reihe), bei den meisten Reihen aber weit geringer war.

Hiedurch kann man die Werthe von u als proportional den Stromstärken ansehen und zu deren Messung anwenden, demnach also aus der Zunahme von $\frac{v}{u}$, welcher aus dem Anwuchs von u entsteht, den von der Nadel des Inductors aufgenommenen und einer gegebenen Verstärkung des Stroms entsprechenden vorübergehenden Magnetismus berechnen.

Diese Rechnung stützt sich auf folgende Grundsätze.

Es sey die magnetische Kraft, mit welcher die Erde auf die Nadel des Inductors wirkt, $=1$, die magnetische Kraft derselben Nadel ohne den Anwuchs, welchen sie durch die inducirende Kraft der Erde erhält, $=M$, die Zunahme aber, die sie durch eben die inducirende Kraft der Erde (oder durch eine Kraft des Stromes, die der Kraft der Erde gleich ist) empfängt, $=xM$, so wird die Kraft, mit welcher die Nadel unter alleinigem Einflufs der Erde schwingt, gleich seyn:

$$M(1+x)=\frac{1}{T^2} \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

T bedeutet hier die Anzahl der Schwingungen (d. h. die Anzahl der Zeiteinheiten, die zu einer gewissen An-

Digitized by Google

zahl von Schwingungen erfordert werden), welche die Nadel unter blofsem Einfluſs der Erde vollbringt.

Wenn nun zu der Kraft der Erde $=1$ die Kraft des Stroms $=n$ hinzutritt, wird die auf die Nadel des Inductors wirkende Kraft verändert in:

$$(1+n).$$

Der Magnetismus der Nadel aber, der zuvor $M(1+x)$ war, wächst um nx; denn, wie die Versuche lehren, wächst der veränderliche Magnetismus im directen Verhältnifs mit der inducirenden Kraft. Folglich geht die gesammte Kraft der Nadel in $M[1+(n+1)x]$ über, und die Nadel schwingt mit der Kraft:

$$M(1+n)[1+(n+1)x]=\frac{1}{V^2} \quad \ldots\ldots (2)$$

wo V die Anzahl der unter gemeinschaftlichem Einfluſs der Erde und des Stroms vollführten Schwingungen bezeichnet. Substituirt man in dieser Formel den Werth von M aus (1), so erhält man:

$$V^2(1+n)[1+(n+1)x]=(1+x)T^2 \qquad (3)$$

woraus:

$$x=\frac{T^2-(1+n)V^2}{(1+n)^2V^2-T^2} \quad \ldots\ldots\ldots (4)$$

Aus dieser Formel ergiebt sich x (d. h. der veränderliche Magnetismus, welcher einer Zunahme des Stroms $=1$ entspricht, bezogen auf den festen Magnetismus als Einheit), wenn T, V und n bekannt sind. T und V lehrt die directe Beobachtung kennen; dagegen wird n, das Verhältnifs der Wirkung des Stroms auf den Inductor zur Wirkung der Erde auf denselben ($=1$ gesetzt), in folgender Weise gefunden.

Da die Wirkung n des Inductors ein constantes Verhältnifs hat zur Wirkung u des Messers, so setze man $n=uy$, wo y diefs constante Verhältnifs bezeichne; dann reducirt sich die Bestimmung von n auf die Beobachtung von u und die Bestimmung von y.

Diese Bestimmung geschieht so, daſs man beobach-

Digitized by Google

tet, welche Schwingungszahlen V, V' der Messer-Nadel zweien Schwingungszahlen U und U' der Inductor-Nadel entsprechen; denn setzt man wie zuvor:

$$\frac{S^2}{U^2} - 1 = n \; ; \; \frac{S^2}{U'^2} - 1 = u',$$

so entsteht aus der Substitution von uy und $u'y$ für n in der Formel (4):

$$x = \frac{T^2 - (1+uy)^2 V^2}{(1+uy)V^2 - T^2} = \frac{T^2 - (1+u'y)V'^2}{(1+u'y)^2 V'^2 - T^2} \qquad (5)$$

woraus:

$$y = \frac{u'c - ub \pm \sqrt{(u'c-ub)^2 - 4a(b-c)}}{2a} \qquad (6)$$

wenn man Kürze halber setzt:

$$a = uu'(u'-u)V^2 V'^2$$
$$b = V^2(T^2 - V'^2)u$$
$$c = V'^2(T^2 - V^2)u'.$$

Obgleich die Combination zweier Werthe von u und u' mit den entsprechenden Werthen von V und V' zur Bestimmung von y hinreichen mufs, so habe ich in dem Folgenden, damit Beobachtungsfehler die Bestimmung nicht beeinträchtigen, den Werth von y immer aus dem Mittel so vieler Combinationen, als Beobachtungen gemacht worden, hergeleitet. Aus dem Werthe x für eine gegebene Nadel [1]) läfst sich leicht die Correction finden, welche die Schwingungsanzahl erfordert, um sie auf jene zu reduciren, die ohne den Zutritt des veränderlichen Magnetismus stattfinden würde.

Es sey D der Werth von T nach gemachter Correction, und F der Werth von V nach dessen Correction, so ergiebt sich aus (1) die Gleichung:

$$D^2 = (1+x)T^2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Da nun $D^2 = (1+n)F^2$, so hat man aus (3):

1) Bei Bestimmung von x nach der Formel (4) als Mittel aus allen Beobachtungen legte ich jeder Beobachtungdas proportionale Moment $n+1$ bei.

Digitized by Google

$$F^2 = \tfrac{1}{2} V^2 \left\{ 1 \pm \sqrt{1 + \frac{4 D^2 x}{V^2}} \right\} \quad \ldots\ldots (8)$$

und wenn n hinreichend klein ist:

$$F^2 = V^2 + x D^2 \quad \ldots\ldots\ldots (9)$$

Für einen gegebenen Werth von F ergiebt sich n aus dieser Formel:

$$n = \frac{D^2}{F^2} - 1 \quad \ldots\ldots\ldots (10)$$

Nach dieser Auseinandersetzung der angewandten Rechnung will ich noch Einiges über das Beobachtungsverfahren hinzufügen.

Messer und Inductor standen so weit auseinander, dafs ihre Nadeln nicht auf einander wirken konnten. Zur Hervorbringung des elektrischen Stroms diente eine Daniell'sche Batterie von 20 Paaren, weil solche eine gleichmäfsige Wirkung giebt. Um indefs jeden aus einer Schwankung des Stroms entstehenden Fehler auszuschliefsen, wechselte ich immer mit den Beobachtungen ab, wodurch die mehrfachen Werthe, die man in den Beobachtungsreihen findet, entstanden sind. Wenn von einer gröfseren Inductionskraft zu einer kleineren überzugehen war, wurde immer eine Zwischenzeit gelassen. Die Elongation der Nadeln ging nie über 10 Grade, damit die Correction wegen der Amplitude vernachlässigt werden konnte.

Alle Nadeln, aufser einer (der in der sechsten Reihe) waren aus englischen Stricknadeln angefertigt, drei Pariser Zoll lang (mit Ausnahme von No. I, die eine Linie länger war), und theils von mir selbst durch heftiges Glühen und Löschen in eiskaltem Wasser gehärtet (nämlich No. 1, No. 2 und No. 3) oder in dem käuflichen Zustande angewandt (No. 4 und 5). Der Durchmesser der Nadeln betrug 0,886 Lin., und ihr Gewicht ging von 1,86 bis 1,88 Grm; nur No. 1 war etwas leichter. Die Schwingungszahl (T und V) ist diejenige, welche sie in einem und demselben Hängapparate zeigten; dieser bestand aus

Digitized by Google

einer kleinen Messinghülse, in welche die Nadel eingeschoben wurde, und einem hölzernen Zeiger, welcher ihre Bewegung über den Drahtwindungen sichtbar machte.

t bedeutet in dem Folgenden die Zeit von $\frac{2}{3}''$, τ aber die von $\frac{1}{3}''$, denn ich habe nicht bei allen Beobachtungen dasselbe Zeitmaafs gebraucht.

$z = \frac{10000000\,x}{D^2}$ ist das Maafs des absoluten Werths, welchen der veränderliche Magnetismus, für eine inducirende Wirkung $= 1$, bei verschiedenen zu den Versuchen angewandten Nadeln besafs. Den Werthen von x in den verschiedenen Nadeln liegen verschiedene Einheiten zum Grunde, da der Werth des festen Magnetismus nicht in allen derselbe war; z bedeutet aber den Werth des veränderlichen Magnetismus, bezogen in allen Nadeln auf dieselbe Einheit. Zu bemerken ist, dafs bei Berechnung des Werthes z aus den Werthen von x und D, die Schwingungszahl D immer auf diejenige reducirt ward, welche für 32 Schwingungen stattgefunden haben würde, wenn die Zeitmomente $= t$ gewesen wären.

Er-

Digitized by Google

Erste Reihe.

Der Inductor enthielt die Nadel No. 1 von 2″ 11‴ Länge, der Messer eine Doppelnadel, bestehend aus den Nadeln No. 2 und 3. Temperatur bei den Versuchen $=9°,5$ C.

$S=254\,t$ zu 8 Oscill. $T=258\,t$ zu 32 Oscill.

Ordnung der Versuche.	U.	u.	V.	φ.	$\frac{\varphi}{u}$
18	111,67. 112	4,1585	53,5. 53,67 54	22,064	5,3057
12	113	4,0526	54,5. 54,5	21,410	5,2831
11	121. 125,75	3,2453	58,5. 61	17,670	5,1913
10	128	2,9378	64. 64	15,251	5,1794
9	142. 144	2,1560	73. 75. 77.	10,851	5,0329
17	153. 153	1,7561	88. 83,25. 83	8,6430	4,9162
8	158,5. 159,5	1,5360	89,25. 89. 89	7,3878	4,8098
7	165,5. 163	1,3919	93. 92,12. 92,25	6,7847	4,8765
6	176. 180. 183	1,0002	106. 108,33	4,7982	4,7972
5	185. 184	0,9852	112,75. 112. 111,33	4,3003	4,6939
4	192,5. 193	0,7366	122,25. 123,5. 123,75	3,3882	4,5998
15	195. 196	0,6881	126. 127. 127	3,1599	4,5922
3	196,75. 198	0,6562	126,75. 127,33. 129,5	3,0727	4,6825
2	201. 202. 200. 199,5	0,6030	131. 132. 132. 130,75	2,8534	4,6998
1	215. 218	0,3767	154,25. 156. 157,25	1,7416	4,6233
16	224,12	0,2844	170,5. 170	1,2966	4,5591
14	235. 232,75	0,1796	192. 191,33. 191,33	0,8142	4,5334
13	242. 242. 243	0,0986	214. 213,75. 214	0,4546	4,610

Digitized by Google

Aus dieser Tafel sind, mittelst der Formeln (6) und (5) folgende Mittelwerthe der Gröfsen y und x abgeleitet.

$$y = 4{,}5027 \qquad x = 0{,}01034$$
$$D = 259{,}33\,t \qquad z = 1{,}5375.$$

Hierauf wurden die Werthe von n mittelst der Formel $n = uy$ berechnet, die Oscillationszahl V aber mittelst der Gleichung (3). Wenn die Voraussetzungen der Rechnung richtig sind, mufs die Relation $\frac{n}{u} = y$ constant bleiben und die berechneten Werth von V müssen mit den beobachteten übereinstimmen. Die folgende Zusammensetzung wird zeigen, dafs diefs genügend der Fall ist:

Ordnung der Versuche.	u.	n.	$\frac{n}{u} = y$.	V. Beobachtet.	V. Berechnet	Unterschied.
18	4,1585	18,407	4,4263	53,723 t	53,215 t	−0,408 t
12	4,0526	17,934	4,4254	54,5	53,980	−0,520
11	3,2453	15,161	4,6746	59,711	60,903	+0,192
10	2,9378	13,636	4,6416	64	64,191	+0,191
9	2,1560	9,7730	4,5329	74,945	75 197	+0,252
17	1,7561	7,9331	4,5174	83,08	83,146	+0,086
8	1,5360	6,8390	4,4525	89,08	89,312	+0,232
7	1,3919	6,3141	4,5363	92,453	92,775	+0,322
6	1,0002	4,5398	4,5495	107,15	107,52	+0,370
5	0,9852	4,0873	4,5658	112,07	112,73	+0,660
4	0,7366	3,2467	4,4077	123,16	122,12	−1,04

Digitized by Google

15	0,6881	3,0248	4,3960	126,65	125,47	−1,18
3	0,6562	2,9531	4,5002	127,84	127,82	−0,020
2	0,6030	2,7419	4,5471	131,44	132,03	+0,590
1	0,3767	1,6946	4,5079	155,82	155,83	+0,010
16	0,2844	1,2622	4,4381	170,25	169,73	−0,520
14	0,1796	0,7994	4,4509	191,55	191,05	−0,500
13	0,0986	0,4480	4,5436	213,90	214,21	+0,310

Man sieht, das Maximum der Unterschiede übersteigt nicht $1{,}18\,t = 0{,}472''$.

In dieser Beobachtungsreihe betrug die höchste Kraft, welche die innere Nadel des Messers durch den Strom erlangte, nur $\frac{18{,}107}{66{,}238} = 0{,}27789$ von derjenigen Kraft, welche die Erde auf sie ausübte (Siehe Reihe II); und der dadurch hinzugetretene veränderliche Magnetismus betrug nur 0,00103 ihres festen Magnetismus (Siehe Reihe III), welchen Zutritt ich aber, wie schon erwähnt, in der Rechnung nicht berücksichtigt habe.

Zweite Reihe.

In der Auseinandersetzung der Beobachtungsmethode habe ich gesagt, dafs der Messer auf seine innere Nadel eine Kraft ausübe, die nur etwa $\frac{1}{66}$ von derjenigen sey, mit welcher der Inductor auf seine Nadel wirke, und deshalb hielt ich es für erlaubt, den veränderlichen Magnetismus der Doppelnadel des Messers zu vernachlässigen. Diefs Verhältnifs wurde durch folgende Beobachtungsreihe ausgemittelt.

Da der Werth von x für die Nadel No. 1 aus der vorhergehenden Reihe bekannt war, so lie-

Digitized by Google

fsen sich schon aus den beobachteten Werthen V und T die wahren Wirkungen n des Inductors, die einer Wirkung u des Messers entsprechen, mit Hülfe der Formel (10) und der (7) und (8) ausmitteln. In dieser Reihe wurde aber u nicht an der Doppelnadel beobachtet, sondern die obere Nadel entfernt und nur die untere oder innere beibehalten, statt der oberen der hölzerne Zeiger angewandt.

$S = 204{,}67\,t$ zu 32 Oscill.; $T = 258\,t$ zu 32 Oscill.

Ordnung d. Versuche.	U.	u.	V.	v.	n.	$\frac{n}{u} = y$.
7	183,25. 182,67	0,2515	57. 56,5. 56,5	19,727	16,702	66,410
6	184,67.	0,2270	59,5 59,67	17,745	15,219	67,013
5	188	0,1853	67. 67	13,828	12,183	65,746
4	190	0,1604	74,25. 74	11,116	9,992	62,295
3	193. 193,5	0,1217	82. 82,25. 82,25	8,8585	8,049	66,070
2	197	0,0794	97,5. 97,5	6,0137	5,621	70,792
1	200	0,0473	125. 125,25	3,2513	3,120	65,954
						66,326

Verwirft man die äufsersten Werthe von y, so ist der Mittelwerth desselben $= 66{,}238$.

Dritte Reihe.

Diese Reihe bezweckte die Ausmittlung des Werthes x für diejenige Nadel (No. 2), welche bei den vorhergehenden Reihen zwischen den Drahtwindungen des Messers aufgehängt war, um gewifs

Digitized by Google

zu seyn, dafs aus der Vernachlässigung des veränderlichen Magnetismus, den sie in jenen Reihen aufnahm, nichts zu fürchten war. Demnach wurde nun diese Nadel in den Inductor gehängt, in die Windungen des Messers aber jene Nadel (No. 3) eingefügt, die in den vorhergehenden Reihen sich über den Windungen befand; über diese Windungen aber jene Nadel (No. 1) gebracht, welche zuvor in dem Inductor aufgehängt war, und für welche $x=0{,}01034$ gefunden ward. Die Temperatur bei den Versuchen war $=9°{,}5$ C.

$S=294{,}63\,t$ zu 24 Oscill.; $T=310{,}5\,t$ zu 48 Oscill.

Ordnung d. Versuche.	U.	u.	V.	v.	$\frac{v}{u}$.
5	197,5 197. 196,83	1,2382	50. 50. 49. 49	38,361	30,982
6	205,25. 205,25. 204,5	1,0656	54. 54,25. 53,5. 53	32,452	30,467
4	234,67. 235. 234,25. 234	0,5789	75. 74. 73,75. 72,75. 72,75	16,780	28,986
3	249. 249. 248,5. 248,33	0,4034	88,5. 87,75. 87,5 87. 86,5	11,680	28,800
2	253. 253	0,3562	93,25	10,087	28,319
7	256. 255,5 256	0,3246	96,12. 97,5. 96. 97	9,322	28,560
1	269	0,1997	121,33. 120,75	5,5806	27,945
8	278,33	0,1206	148,75. 148,75	3,3527	27,838

Hieraus ergeben sich:

$$y=27{,}338\ ;\ x=0{,}0036941\ ;\ D=311{,}07\ ;\ z=0{,}85897.$$

Damit man die Uebereinstimmung der Rechnung mit den Beobachtungen ersehe, füge ich folgende Tafel hinzu:

Digitized by Google

Ordnung der Versuche.	u.	n.	$\frac{n}{u} = y$.	V. Beobachtet.	V. Berechnet.	Unterschied.
5	1,2382	33,946	27,416	49,491	49,598	+0,107
6	1,0656	29,243	27,443	53,685	53,770	+0,095
4	0,5789	15,785	27,267	73,638	73,584	−0,044
3	0,4034	11,101	27,518	87,446	87,763	+0,217
2	0,3562	9,693	27,213	93,250	93,100	−0,150
7	0,3246	8,9867	27,533	96,645	96,740	+0,095
1	0,1997	5,4533	27,325	121,02	121,36	+0,34
8	0,1206	3,3008	27,370	148,75	148,89	+0,14
			27,294			

Aus der ersten Reihe ersieht man, dafs die Nadel No. 1 durch dieselbe inducirende Kraft einen weit gröfseren Zuwachs empfing als die Nadel No. 2, was ohne Zweifel daher rührt, dafs beide Nadeln nicht durch dieselbe Operation von mir gehärtet wurden; denn es ist kaum zu glauben, dafs die etwas verschiedene Länge einen so grofsen Unterschied bewirkt haben sollte.

Vierte Reihe.

Dem Inductor wurde die Nadel No. 4 eingefügt, von der Härte, die sie beim Kauf besafsen. In dem Messer war die Nadel No. 2, oberhalb desselben, eine von denen, die ich stark im Feuer gehärtet hatte. Temperatur $= 23°,5$.

Digitized by Google

$S=236\,\tau$ zu 16 Oscill. ; $T=572\,\tau$ zu 64 Oscill.

Ordnung der Versuche.	U.	u.	V.	v.	$\frac{v}{u}$.
1	187. 187	2,2285	95,67	34,748	15,593
2	188,67. 189	2,1659	97	33,774	15,593
5	192. 191,67	2,0677	99,5	32,048	15,499
6	198. 197,33	1,8894	104,5	28,961	15,326
9	200. 200	1,8224	107	27,578	15,486
10	204,6	1,6969	109. 109,16	26,499	15,616
13	210. 209,5	1,5662	114,87	23,795	15,193
14	212. 212	1,5119	117	22,901	15,147
17	218. 218. 218	1,3756	123,3. 123,5	20,486	14,893
18	223,25. 222,75	1,2703	128,25	18,938	14,908
16	232. 232	1,0975	137	16,432	14,972
15	247	0,8505	156. 156	12,444	14,632
12	254. 253,67	0,7521	165,67	10,921	14,521
11	260. 260	0,6701	174	9,8090	14,638
8	268	0,5719	185. 185	8,5598	14,968
7	281. 282	0,4222	214. 214,75	6,1190	14,493
4	298. 297,67	0,2727	257,33	3,9409	14,452
19	301,67. 302	0,2392	272	3,4224	14,308
20	316. 316	0,1306	338	1,8639	14,272
3	316,8. 316,8	0,1249	344	1,7649	14,131

Hieraus hat man:

$$y=14{,}088\ ;\ x=0{,}0033559\ ;\ D=572{,}97\ ;\ z=0{,}58879.$$

Man sieht, der Werth z ist für die Nadel 4, obgleich nicht von Neuem gehärtet, dennoch klei-

Digitized by Google

ner als für die Nadel No. 2, die von mir selbst gehärtet war. Diefs scheint vielleicht anzudeuten, dafs die Härtung in der Nadelfabrik wirksamer war als die von mir wiederholte. Ueberdiefs zeigte dieselbe Nadel bei wiederholten Versuchen einige Sonderbarkeiten, die ich anderswo auseinandersetzen werde.

Um die Uebereinstimmung der Rechnung mit den Beobachtungen zu zeigen, füge ich folgende Tafel bei:

Ordnung der Versuche	u.	n.	$\frac{n}{u}=y$.	V. Beobachtet.	V. Berechnet.	Unterschied.
1	2,2285	31,354	14,070	95,67	95,603	−0,067
2	2,1659	30,549	14,075	97	97,060	+0,060
5	2,0677	29,111	14,079	99,5	99,474	−0,026
6	1,8894	26,520	14,037	104,5	104,30	−0,200
9	1,8224	25,342	13,906	107	106,01	−0,99
10	1,6969	24,420	14,391	109,08	109,67	+0,59
13	1,5662	22,090	14,105	114,87	114,26	−0,61
14	1,5119	21,311	14,096	117	116,75	−0,25
17	1,3756	19,190	13,951	123,3	122,02	−1,28
18	1,2703	17,816	14,025	128,25	127,20	−1,05
16	1,0975	15,568	14,185	137	136,34	−0,66
15	0,8505	11,929	14,026	156	153,73	−2,27
12	0,7521	10,515	13,981	165,67	164,30	−1,37
11	0,6701	9,475	14,140	174	174,30	+0,30
8	0,5719	8,3002	14,513	185	187,56	+2,56
7	0,4222	5,9795	14,163	214,37	214,88	+0,51
4	0,4357	3,8776	14,219	257,33	258,30	+0,97
19	0,2392	3,3730	14,101	272	272,10	+0,10
20	0,1306	1,8462	14,136	338	338,46	+0,46
3	0,1249	1,7492	14,005	344	343,64	−0,36

Digitized by Google

Fünfte Reihe.

In dem Inductor die Nadel No. 5, ein Stück derselben Stricknadel, wie No. 4, nicht mehr als jene abermals gehärtet, damit sie ganz von derselben Natur sey, wie No. 4. Temp. 23°,5 C.

$S = 336\,\tau$ zu 16 Oscill. ; $T = 541\,\tau$ zu 64 Oscill.

Ordnung der Versuche.	U.	$\frac{v}{u}$.	V. Beobachtet	V. Berechnet.	Unterschied.
1	185. 185,25	15,859	88,5	88,704	+0,204
2	189. 189,5	15,603	92	91,781	−0,219
4	194. 194	15,681	95	95,440	+0,440
5	199,75. 200	15,483	100	100,14	+0,14
9	210. 210,33	15,046	109,5	108,84	−0,66
8	240	14,514	138. 139	138,77	+0,33
10	249,75	14,630	150. 152	150,68	−0,24
11	251	14,577	152. 153,5	152,32	−0,42
16	256,5	14,505	160,67. 160	159,81	−0,72
15	267,67	14,583	176,5. 176,5	176,93	+0,43
14	268,67. 269	14,475	179	178,90	−0,10
7	273. 274	14,085	183,60	187,10	+0,5
6	282,75. 283	14,433	205,5	205,89	+0,49
3	291,75. 292,25	14,287	228	227,85	−0,15
12	312,67. 312,5	14,211	302	302,39	+0,34
13	315. 314,67	14,799	309,5	314,11	+4,61

Hieraus folgen:

$$y = 14{,}088\ ;\ x = 0{,}0037762\ ;\ D = 543{,}15\ ;\ z = 0{,}67051.$$

Digitized by Google

Der Werth von y ist aus der vierten Reihe in diese Reihe übertragen, da die Anstellung der Versuche die nämliche war.

Vielleicht wird es auffallen, hier einen anderen Werth von z zu finden als in der vierten Reihe, obgleich die Nadel von derselben Natur zu seyn schien. Dafs indefs zwischen zwei Stücke einer und derselben Stricknadel No. 4 und No. 5 einige Verschiedenheit existirte, erhellt daraus, dafs sie durch dieselbe Kraft bis zur Sättigung magnetisirt nicht einerlei Zahl T zeigten.

Sechste Reihe.

Zu dieser Reihe gebrauchte ich einen anderen Inductor als zu den ersten, nämlich den, welchen ich in Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXV S. 234, mit dem Namen L bezeichnet habe. Die Nadel in demselben hatte nicht, wie die früheren, eine cylindrische, sondern eine rhombische Form, deren kurze Diagonale 6‴,3, deren lange 4″ 1‴,7 und deren dritte Dimension 0‴,620 betrug. Sie war verfertigt aus jenem englischen Draht, der in Stücken von einem Fufs Länge verkauft wird, und war mittelst Eisencyankalium auf's stärkste gehärtet. Der Messer war wie in den früheren Versuchen vorgerichtet. Temperatur 19° C.

Digitized by Google

$S = 337\,\tau$ zu 16 Oscill. ; $T = 418{,}67\,\tau$ zu 64 Oscill.

Ordnung der Versuche.	U.	u.	V. Beobachtet.	V. Berechnet.	v.	$\frac{v}{u} = \frac{n}{u}$.
1	158. 158.	3,5483	88,25	88,310	21,507	6,0612
2	161. 160,75	3,3879	89,5	90,282	20,882	6,1637
3	164. 163,67	3,2256	92	92,417	19,710	6,1106
4	168,67 169,25	2,9782	96	95,987	18,020	6,0507
5	175,5. 175,17	2,6940	100,33	100,53	16,414	6,0927
6	180,5. 180,67	2,4823	104,75. 105	104,59	14,934	6,0163
7	184. 183,5 182,67	2,3770	107,25. 106,25	106,74	14,340	6,0328
8	186,75. 186,5	2,2606	109,5	109,26	13,619	6,0163
9	192. 192	2,0803	114,5	113,57	12,370	5,9462
10	196,87. 197,12	1,9264	118	117,67	11,589	6,0159
11	200,5. 201,25	1,8144	120,75	120,95	10,748	5,9238
12	209. 208,87	1,6015	128	128,03	9,6990	6,0573
13	216. 215,87	1,4355	134	134,51	8,7618	6,1036
14	227,5. 227,5	1,1943	145,5	145,96	7,2797	6,0954
15	249,33. 249,5	0,8256	171	170,98	4,9945	6,0495
16	255. 254,5	0,7500	179	177,89	4,4706	5,9609
17	279. 279	0,4590	214,5	215,40	2,8097	6,1214
18	291. 291	0,3411	239,25	239,16	2,0632	6,0460
19	300. 300	0,2619	261	260,40	1,5731	6,0065
20	305,87. 305,33	0,2161	274	275,59	1,3348	6,1783
						6,0525

Digitized by Google

Hieraus hat man:

$$y = 6{,}0525 \; ; \; x = 0.$$

V wurde berechnet nach der Formel:

$$V^2 = \frac{(418{,}67)^2}{6{,}0525\,u + 1}.$$

Man sieht, der Werth von x war so klein, dafs er bei dieser Beobachtungsweise nicht wahrgenommen werden konnte; denn der Werth von $\frac{v}{u}$ war so constant, als es die Beobachtungsfehler zuliefsen.

Ich bemerke, dafs der zu diesen Beobachtungen gebrauchte Inductor auf seine Nadel eine solche Kraft ausübte, dafs die entsprechende Kraft, welche die innere Nadel des Messers erfuhr, ungefähr $\frac{1}{218}$ derselben war. Daher konnte ich berechnen, dafs die höchste Verstärkung, welche die innere Nadel des Messers in dieser Reihe durch den Zutritt des veränderlichen Magnetismus erfuhr, 0,00224 ihres festen Magnetismus betrug.

Schlufsfolge.

Durch die auseinandergesetzten Versuche glaube ich hinreichend bewiesen zu haben: 1) dafs der veränderliche Magnetismus, welchen Stahlnadeln durch den elektrischen Strom empfangen, der Stärke dieses Stroms proportional ist; 2) dafs der Betrag dieses Magnetismus nach der Beschaffenheit der Nadeln verschieden ist, und bei einigen so gering, dafs er zwischen mäfsigen Intensitätsgränzen vernachlässigt werden kann. Es bleibt noch zu untersuchen, wie dieser Betrag von der Natur, der Härte, den Dimensionen, der Temperatur und dem Zustand des festen Magnetismus der Nadeln abhänge; das behalte ich einer anderen Zeit vor.

Digitized by Google

III. *Ueber die chemische Zersetzung und Verbindung mittelst Contactsubstanzen; von E. Mitscherlich.*

(Fortsetzung der Abhandlung über die chemische Verwandtschaftskraft. Annal. Bd. LIII S. 95. — Aus den Monatsberichten der K. Academie der Wissenschaften, December 1841.)

Wie lange man auch ein Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas stehen lassen mag, man bemerkt keine Verbindung beider Substanzen; auch wenn man eine Säure oder Basis, die grofse Verwandtschaft zum Wasser hat, z. B. Schwefelsäure oder Kali oder Kalkerde in das Gemenge hineinbringt, so bewirkt die prädisponirende Verwandtschaft derselben keine Verbindung. Bringt man dagegen Platin mit reiner metallischer Oberfläche hinein, so findet die Verbindung an der Oberfläche desselben sogleich statt. Da man beide Gasarten in dem Verhältnifs mengen kann, in welchem sie sich zu Wasser verbinden, und sie sich, wie alle Gasarten, nach kurzer Zeit innig gemengt haben, so dafs die einzelnen Atome von Wasserstoff und Sauerstoff neben einander liegen; da, wie es bei gasförmigen Körpern der Fall ist, die einzelnen Atome den höchsten Grad der Beweglichkeit gegen einander haben, also nicht durch Cohäsionskraft, wie es bei den flüssigen und festen Körpern der Fall ist, verhindert werden sich zu vereinigen, und da im Wasser Wasserstoff und Sauerstoff durch eine Verwandtschaft, die dem Druck von vielen tausend Atmosphären gleich zu setzen ist, verbunden sind: so mufs aufser den Ursachen, denen man es zuschreibt, dafs eine chemische Verbindung nicht stattfindet, noch eine andere vorhanden seyn, welche bewirkt, dafs die chemische Verwandtschaftskraft, welche zwischen Wasserstoff und Sauerstoff

Digitized by Google

stattfindet, nicht in Thätigkeit kommen, also nicht wirksam werden kann.

Auch aufgelöste Körper zeigen ein ähnliches Verhalten zu einander, wie Wasserstoff und Sauerstoff zum Platin. Eine Auflösung von Rohrzucker kann man lange Zeit stehen lassen, ohne dafs er sich verändert, setzt man ein wenig verdünnte Schwefelsäure hinzu, so ändert er sich sehr schnell, ohne dafs er eine Verbindung mit der Schwefelsäure eingeht, indem er Wasser aufnimmt, in eine Zuckerart um. Die Zersetzung des Ammoniakgases vermittelst glühenden Kupfers ist eins von den wenigen Beispielen, dafs luftförmige Körper durch Berührung mit festen zersetzt werden; viele Beispiele kommen dagegen bei den flüssigen Verbindungen vor, z. B. bei dem Wasserstoffsuperoxyd, dem schmelzenden chlorsauren Kali durch Kupferoxyd und andere feste Basen dieser Art, die bei diesem Zersetzungsprocesse keine Verbindungen eingehen und sich nicht verändern. Um die Ursache, weswegen durch bloße Berührung mit andern Körpern, die chemisch indifferent bleiben, Verbindungen und Trennungen bewirkt werden, zu studiren, mufs man zuerst untersuchen, wie die Körper, wenn sie in unmittelbare Berührung mit einander kommen, aber sich nicht chemisch mit einander verbinden, sich gegen einander verhalten.

Die Anziehung, welche ein fester Körper auf einen gasförmigen ausübt, kann man leicht nachweisen, wenn man jenen so anwendet, dafs er in einem kleinen Raum eine grofse Oberfläche darbietet, entweder als eine zusammenhängende, von vielen Zwischenwänden durchschnittene Masse oder im pulverförmigen Zustand. Die Kohle und mehrere andere schwer schmelzbare Substanzen, z. B. Platin, welche man in einem höchst porösen oder fein zertheilten Zustand erhalten kann, eignen sich besonders zu diesen Versuchen. Der Verf. hat in der ersten Auflage seines Lehrbuchs eine Berechnung ange-

Digitized by Google

stellt, wie groſs die Oberfläche der Zellen eines Kubikzolls ist, den man mit so vielen, perpendiculär gegen einander gerichteten Wänden durchzogen hat, daſs jede Seite einer Zelle $\frac{1}{2400}$ Zoll lang ist. Sie beträgt, wenn man die Dicke der Zellwände nicht berücksichtigt, 100 Quadratfuſs. Stellt man eine Substanz so dar, daſs das Pulver derselben aus den Atomen der Substanz selbst besteht, oder aus solchen Theilen, von denen wir angeben können, wie klein sie wenigstens seyn müssen, so kann man die Gröſse der Oberfläche, die diese Theile wenigstens haben müssen, gleichfalls angeben. Der gröſste Durchmesser, welchen 1 Atom einer chemischen Verbindung haben kann, läſst sich, wenn man sie in dünne Blättchen zerspalten oder zu dünnen Blasen ausblasen kann, aus den Farben, die diese zeigen, bestimmen; so z. B. kann der Durchmesser eines Atoms Wasser höchstens $\frac{1}{10000000}$ Zoll betragen, wie dieses aus der Farbe des dünnsten Theils der Wand einer Seifenblase folgt. Reducirt man Platinchlorid aus einer verdünnten wäſsrigen Auflösung mit kohlensaurem Natron und Ameisensäure, oder Weinsteinsäure, oder schwefelsaures Platinoxyd aus einer verdünnten wäſsrigen Lösung mit sehr verdünntem Weingeist, so nimmt man von jedem Theilchen (Atom) Platinchlorid das Chlor oder von jedem Theilchen Platinoxyd den Sauerstoff weg, und das Theilchen Platin kann sich mit dem nächstliegenden, wovon es durch Wasser getrennt ist, nicht zu einer zusammenhängenden Masse verbinden; in dem ausgeschiedenen Pulver liegt daher ein Atom neben dem andern. Denkt man sich einen Raum von 1 Kubikzoll, der einfachen Rechnung wegen mit Kugeln von $\frac{1}{10000000}$ Zoll Durchmesser so ausgefüllt, daſs die Linien, welche durch die Mittelpunkte der Kugeln gehen, einander parallel oder perpendiculär sind, so wird die Oberfläche dieser Kugeln 218166 Quadratfuſs betragen; in jeder andern Lage, wenn sie sich berühren, würde die Oberfläche noch gröſser

Digitized by Google

seyn; eine so grofse Oberfläche mag das Platinschwarz darbieten.

Die Holzkohle ist das beste Mittel, um das Verhalten eines luftförmigen Körpers zu einer grofsen Fläche kennen zu lernen, und die Versuche von Saussure sind in dieser Hinsicht von grofser Wichtigkeit. Die Holzfaser besitzt die Eigenschaft, dafs sie, wenn sie vorsichtig erhitzt wird, nicht schmilzt, so dafs die Kohle ganz in der Form der Holzfaser zurückbleibt; wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man einen Querschnitt eines verkohlten Astes, welcher nur die Dicke einer Zelle hat [1]), unter dem Mikroskop untersucht; man erkennt jede Zelle der Pflanze wieder, und man sieht ganz deutlich, dafs die Gestalt der Wände der Zellen unverändert geblieben ist. Die Zellen einer Buxbaumkohle mögen im Durchschnitt einen Durchmesser von $\frac{1}{2400}$ Zoll haben; ihre Oberfläche würde, wenn die Kohle selbst keinen Raum einnähme, also ungefähr 100 Quadratfufs betragen. Eine Buxbaumkohle, die der Verf. sich bereitete, wog 0,9565 Grammen, im Wasser eine Zeit lang gekocht und auf der Oberfläche abgetrocknet 2,2585 und im Wasser 0,110 Gramm; der Raum, in welchen das Wasser eingedrungen war, und in welchen, wenn das Wasser ausgetreten war, Gasarten eindringen konnten, betrug demnach $\frac{5}{9}$ vom Volumen der Holzkohle; bringt man die Masse der Kohle bei der Bestimmung der Gröfse der Oberfläche noch in Rechnung, so beträgt die Oberfläche alsdann nur 73 Quadratfufs. Saussure fand nun, dafs bei 12° und 26,895 Zoll Barometerstand die Buxbaumkohle 35 Maafs Kohlensäuregas absorbirt; diese befinden sich demnach in einen Raum, der $\frac{5}{9}$ von dem

1) Diese Querschnitte verfertigt man, indem man zuerst ein gröfseres Stück mit der Säge absägt, dann es so weit als möglich mit der Feile abfeilt, darauf es zuerst mit der Hand und dann vermittelst eines Pinsels auf Bimstein abschleift, oder indem man dünne Schnitte von frischem Holz beim Abschlufs der Luft verkohlt.

Digitized by Google

Raum der Kohle beträgt, also 56 Mal kleiner ist, als der, den die Kohlensäure vorher einnahm. Nach dem Versuche von Addami wird die Kohlensäure bei 12° durch einen Druck von 36,7 Atmosphären tropfbar flüssig; von der Kohlensäure, welche von der Kohle absorbirt worden ist, ist demnach mehr als ein Drittel an den Wänden der Zellen durch ihre Anziehungskraft im tropfbar flüssigen Zustand. Werden 35 Kubikzoll Kohlensäure von einem Kubikzoll Kohle vermittelst einer Fläche von 73 Quadratfufs oder 10512 Quadratzoll verdichtet, so kann die Dicke der Schicht von flüssiger Kohlensäure, womit die Oberfläche der Zellen bedeckt ist, 0,000002 Zoll betragen. Beim gasförmigen Ammoniak, bei der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure und der schwefligen Säure, welche zu ihrer Condensation einen weit geringeren Druck bedürfen, und die in viel gröfseren Mengen absorbirt werden, ist diese Schicht viel dicker. Alle poröse Körper zeigen, weil sie eine gröfsere Oberfläche darbieten, dasselbe Verhalten wie die Kohle, und aus diesem Verhalten folgt, dafs die Gasarten, wo sie feste Körper berühren, sich in einem ganz anderen Zustand befinden, als in einiger Entfernung von denselben; ferner dafs, da die Schicht von einer bestimmten Dicke ist, die Anziehung sich nicht unmittelbar auf die Theile erstreckt, womit der feste Körper in Berührung ist, sondern auch auf einen gröfseren oder geringeren Abstand. Bei den porösen Körpern ist jedoch nicht allein die Oberfläche wirksam, denn dann müfste die Absorption verschiedener Gasarten von den verschiedenen Substanzen nach einem und demselben Verhältnifs stattfinden, welches jedoch nicht der Fall ist, denn nach Saussure absorbirt Holz verhältnifsmäfsig von den verschiedenen Gasarten weit mehr Kohlensäure als Kohle; eben so verdichten Asbest, Meerschaum, wollene und seidene Zeuge die Gasarten in einem andern Verhältnifs, als die Buxbaumkohle. Das Absorptionsvermögen der pulverförmi-

Digitized by Google

gen Körper ist noch wenig studirt; das Platinschwarz, nach Davy's Methode bereitet, übertrifft bei weitem alle übrige; 10 Gran verdichten 0,550 Kubikzoll, oder 1 Kubikz. 253,440 Kubikz. Sauerstoffgas (Döbereiner: Zur Chemie des Platins, S. 64); welchen Raum das Platin aber mit dem verdichteten Sauerstoff einnimmt, kann man, da es pulverförmig ist, nicht genau bestimmen. Auch bei andern Körpern, z. B. bei der Kieselsäure, können wir aus der Kraft, womit sie Wasser aus der Luft aufnehmen, auf ihre Fähigkeit, Gasarten zu condensiren, schliefsen.

Auf dieselbe Weise, wie Luftarten von der Oberfläche fester Körper angezogen werden, ist dieses auch mit den festen und flüssigen Körpern der Fall: Fuselöl, welches in Alkohol aufgelöst ist, kann man ihm, wie bekannt, durch Kohle entziehen, und wenn man die Kohle mit Wasser destillirt, so geht es unverändert mit dem Wasser über; färbende feste Substanzen, welche in Flüssigkeit aufgelöst sind, werden durch die Kohle durch diese Kraft der Flüssigkeit entzogen. Bei einigen Niederschlägen wird ein Theil eines in der Flüssigkeit gelösten Salzes so angezogen, dafs er sich mit dem Niederschlag ausscheidet, durch vieles Wasser aber wieder aufgelöst und getrennt werden kann. Der Verf. löste (Lehrbuch der Chemie, 1. Aufl. I. Bd. S. 383) salpetersaure Baryterde in 10 Th. Wasser auf, fällte ungefähr die Hälfte mit Schwefelsäure und liefs die schwefelsaure Baryterde sich absetzen, die klare Flüssigkeit wurde abgegossen, eingedampft, und die darin enthaltene salpetersaure Baryterde bestimmt. Dann wurde der Niederschlag und die dabei gebliebene Flüssigkeit gewogen, und nun das Gewicht des Niederschlags, welcher filtrirt, ausgewaschen und geglüht wurde, und aus reiner schwefelsaurer Baryterde bestand, bestimmt. Die Flüssigkeit, welche durch Filtriren und Auswaschen des Niederschlags erhalten worden war, wurde abgedampft, und die da-

Digitized by Google

durch erhaltene salpetersaure Baryterde gewogen. Wird das Gewicht dieser salpetersauren Baryterde und der schwefelsauren Baryterde von dem Gewicht des Niederschlags und der dabei gebliebenen Flüssigkeit abgezogen, so erhält man das Gewicht des Wassers, welches in der Flüssigkeit vorhanden war. Berechnet man aus diesen Versuchen, wie viel salpetersaure Baryterde in dem Wasser der Flüssigkeit, welche über dem Niederschlag stand, und daraus, wie viel in dem Wasser der Flüssigkeit, die dem Niederschlag beigemengt war, enthalten war, so findet man, dafs dieses nur $\frac{2}{3}$ von der salpetersauren Baryterde aufgelöst enthielt, die man durch Abdampfen des Auswaschwassers erhielt, so dafs also $\frac{1}{3}$ davon, durch die Flächenanziehung der schwefelsauren Baryterde zur salpetersauren Baryterde, an der schwefelsauren Baryterde haftete. Fällt man auf dieselbe Weise Chlorbarium mit Schwefelsäure, so fällt mit der schwefelsauren Baryterde kein Chlorbarium nieder. Fällt man dagegen eine Auflösung von salpetersaurem und schwefelsaurem Natron mit salpetersaurer Baryterde, und wäscht den Niederschlag so lange aus, bis ein Tropfen auf Platinblech beim Verdampfen keinen Rückstand hinterläfst, so enthält die schwefelsaure Baryterde bis zu 2 Proc. salpetersaures Natron; glüht man sie, so wird das salpetersaure Natron zersetzt, und man kann es alsdann mit Wasser ausziehen. Zum Chlorbarium hat demnach die schwefelsaure Baryterde eine so schwache Anziehung, dafs sie der wäfsrigen Auflösung desselben es nicht zu entziehen vermag, zur salpetersauren Baryterde schon eine so grofse, dafs es viel Wasser bedarf, um sie wegzunehmen, zum salpetersauren Natron jedoch eine so grofse, dafs das Wasser durch sein Auflösungsvermögen, welches gegen das salpetersaure Natron sehr grofs ist, es nicht davon trennen kann. Wie grofs die Adhäsion fester Körper gegen einander ist, davon kann man aus dem Verhalten des Leims gegen Holz und Glas am besten sich überzeugen;

Digitized by Google

beklebt man ein Glas mit Blase, läfst sie trocknen und reifst sie nachher wiederum ab, so reifst man Stücke Glas ab, so dafs die Anziehung des Glases zur Blase gröfser ist, als die vom Glase zum Glase; läfst man jedoch das mit Blase beklebte Glas eine Zeit lang in kochendem Wasser liegen, so kann man die Blase leicht vom Glase trennen, indem der Leim sich auflöst. Obgleich diese Anziehung sehr grofs ist, so ist sie doch noch kleiner als die des salpetersauren Natrons zur schwefelsauren Baryterde.

Die Anziehung fester Körper auf flüssige und feste Körper findet, wie die auf luftförmige, nicht allein bei der unmittelbaren Berührung, sondern auf bestimmbare Entfernungen statt. Man kann zwei Glas- oder Quarzplatten mit vollkommen ebenen Flächen, um dieses zu beweisen, anwenden; die eine hängt man auf und die andere versieht man mit einer Vorrichtung zum Anhängen von Gewichten. Der Verf. hat die Platten zuerst vollkommen von Feuchtigkeit befreit; eine dünne Schicht würde sich sogleich durch die Newton'schen Farbenringe haben erkennen lassen; dann hat er die Platten an einander gedrückt, bis die Farben der Newton'schen Ringe erschienen, wodurch die Entfernung der beiden Flächen von einander bestimmt werden konnte. Schon beim zweiten Ringe trug die eine Platte die andere, welche 14 Grm. wog, und bei einer Berührungsfläche von einem Quadratzoll; wenn sie einander so nahe gebracht wurden, dafs der gröfste Theil der Berührungsfläche das Schwarz des ersten Ringes zeigte, so konnte man mehrere Pfund anhängen, ohne dafs ein Abreifsen stattfand. Der Apparat wurde unter die Luftpumpe gebracht und lange Zeit darunter gelassen, die Platte rifs nicht ab; der Druck der Luft ist also nicht die Ursache, dafs die Platten an einander haften.

Diese Anziehung fester Körper gegen andere ist, wie bekannt, besonders bei der Krystallisation thätig. An ei-

Digitized by Google

nen Bindfaden oder einen Stab setzt sich der in einer Flüssigkeit aufgelöste Körper früher an, ehe er sich aus der freien Flüssigkeit aussondert; an einen schon gebildeten Krystall setzt sich, wenn die Löslichkeit einer Flüssigkeit, z. B. durch Erkalten, vermindert wird, was sich aussondern mufs, vollständig ab, wenn alle einzelnen Theile der Flüssigkeit mit dem Krystall in hinreichend langer Zeit in Berührung kommen können. Das Lösungsvermögen des Wassers ist also in der Nähe des Krystalls geringer, als etwas davon entfernt.

Wie diese Kraft, womit feste Körper auf luftförmige und flüssige wirken, chemische Zersetzungen und Verbindungen bewirken kann, läfst sich in einigen Fällen leicht einsehen, in andern ist die Erklärung schwieriger. Bei gasförmigen Substanzen mag in einigen Fällen blofs die Verdichtung die Ursache seyn. So kann die Detonation, welche Thénard beobachtete, wenn er in ein Gemenge von Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffgas Kohle hineinbrachte, durch die chemische Einwirkung der beiden Gasarten auf einander, welche durch die Verdichtung in den Zellen der Kohle stattfand, bewirkt worden seyn; und wenn Platinmohr, der Sauerstoffgas verdichtet hat, mit Salzsäure, wie Döbereiner es gefunden hat, Platinchlorür und Platinchlorid giebt, so kann der Sauerstoff, weil er im verdichteten Zustande mit dem Chlorwasserstoff in Berührung kommt, sich mit dem Wasserstoff desselben verbinden, obgleich hiebei auch noch die Verwandtschaft des Platins zum Chlor hinzukommt, so wie die Verwandtschaft des Goldes zum Chlor bewirkt, dafs der Chlorwasserstoff die Salpetersäure zersetzt, wenn man Blattgold in kaltes Königswasser, welches erst, wenn es erwärmt wird oder längere Zeit steht, freies Chlor enthält, einträgt. Aus derselben Ursache mögen sich viele Verbindungen bilden, wenn eine Substanz mit einer andern im Ausscheidungsmoment in Berührung kommt, welche sonst gasförmig entweichen würde.

Digitized by Google

Sind also schwache chemische Verwandtschaftskräfte nur wirksam, so kann die Verdichtung von gasförmigen Körpern die Kraft, womit sie gasförmigen Zustand anzunehmen streben, so aufheben, dafs sie chemische Verbindungen eingehen können. Doch mufs es zweifelhaft erscheinen, ob bei zwei Substanzen, die so grofse Verwandtschaft zu einander haben, wie Wasserstoff und Sauerstoff, die Ursache, weswegen sie sich verbinden, blofs einer solchen Condensation zuzuschreiben sey, obgleich wir berechtigt sind anzunehmen, dafs, in welchem Zustande wir das Platin anwenden, auf seiner Oberfläche eine Verdichtung stattfinden kann. Bekanntlich wirkt Platin sowohl als Mohr, wie Schwamm, wie in Blechen und Drähten, wenn es nur eine reine metallische Oberfläche hat; die Verbindung findet aber auch um so langsamer statt, je kleiner die Oberfläche ist, womit das Gemenge in Berührung kommt. Platinschwamm und Platinblech verdichten zwar keine bemerkbare Menge Sauerstoff; vergleicht man jedoch die Oberfläche eines Platinblechs mit der des Platinmohrs, so kann die Verdichtung nicht bedeutend seyn, und der Platinschwamm, der bei einer Temperatur dargestellt wird, wobei schon ein Zusammensintern stattfindet, und wobei das Platin aus Chlorplatin-Natrium reducirt wird, wenn es sich durch Mitwirkung von schmelzendem Chlornatrium in metallischen Blättchen aussondert, bietet unstreitig auch keine so grofse Oberfläche dar, dafs eine Verdichtung bemerkbar werden könnte. Ein Versuch, der zuerst von Fusinieri angestellt worden ist, und den man leicht wiederholen kann, zeigt, dafs an der Oberfläche von Glas Luft und Wasser verdichtet sind. Gieſst man nämlich in ein leeres Glasrohr ausgekochtes Quecksilber, das man unter der Glocke der Luftpumpe hat erkalten lassen, damit es keine Luft hat aufnehmen können, so bemerkt man, dafs, wenn man auch jede mit dem Mikroskop zu entdeckende Blase weggeschaft hat, dennoch vom Glase

Digitized by Google

beim Auskochen Luftblasen sich entwickeln. Hat man dagegen ein solches mit Quecksilber gefülltes Rohr ausgekocht und gießt durch einen Trichter, dessen Spitze so lang ist, daſs sie auf den Boden des Rohrs geht, Quecksilber hinein, welches mit Wasser und Luft geschüttelt und nur an der Luft getrocknet war, so findet, wenn man den unteren Theil des Rohrs, worin das hineingegossene Quecksilber befindlich ist, erhitzt, keine Entwicklung von Luftblasen statt; die Entwicklung von Luftblasen beim ersten Kochen rührte demnach von Wasser und Luft her, welche an den Wänden des Glases sich verdichtet haben. Diese Menge Luft und Wasser ist aber so gering, daſs man sie nur durch einen Versuch von solcher Art nachweisen kann. Beim Platinblech würde man eine solche Menge, ja nicht einmal, wenn sich so viel einer Gasart an der Oberfläche desselben verdichtete, wie an der Oberfläche der Zellen der Kohle an Kohlensäure, nicht nachweisen können.

Gegen Alkohol und Sauerstoff verhält sich das Platin wie gegen Wasserstoff und Sauerstoff, Alkohol, concentrirt oder sehr mit Wasser verdünnt, verbindet sich nicht mit Sauerstoff, Platinmohr bewirkt diese Verbindung auf ähnliche Weise wie die des Wasserstoffs und Sauerstoffs; aber auch andere Substanzen bewirken sie. Man hat lange geglaubt, daſs dazu sogenannte Fermente nöthig sind, bis Duflos gefunden hat, daſs Holzspäne, mit Essig getränkt, auf dieselbe Weise, wie das Platin, diese Verbindung bewirken. Man könnte glauben, daſs mit dem Essig sich von dem Ferment in die Späne hineingezogen habe; allein diese Fermente werden nach einiger Zeit durch den Sauerstoff der Luft zersetzt, und Duflos hat durch bloſse Hobelspäne mehrere Monate hindurch Essigbildung bewirken können. Stellt man Essig dar, indem man Bier oder gegohrene Flüssigkeiten dieser Art der Luft aussetzt, so trüben sich diese Flüssigkeiten, und die ausgeschiedenen festen Substanzen, die

Digitized by Google

gröfstentheils organischer Natur sind, bewirken die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Alkohol, so dafs also solche Körper die Stelle des Platins vertreten können. Auch von diesen schwammigen Gebilden kann Sauerstoffgas condensirt werden und dieser sich dann mit dem Alkohol verbinden.

Mehr Aufklärung erhält man über die Wirkung der Contactsubstanzen, wenn sie zersetzend wirken. Leitet man Ammoniakgas über glühende Kupfer- oder Eisenspäne, so zersetzt es sich vollständig in Stickstoff und Wasserstoff, während es sich nur unbedeutend zerlegt, wenn man es bei derselben Temperatur über Platinspäne oder Glasstückchen leitet. Sehr wichtig ist die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds; auch bei dieser findet nach der Gröfse der Oberfläche der festen Körper und nur an derselben die Zersetzung statt, aber Basen und Säuren wirken verschieden, diese bewirken, dafs die Verbindung fester wird, jene, dafs sie sich zersetzen. Eben so wichtig ist die Zerlegung des chlorsauren Kalis vermittelst Kupferoxyds, Mangansuperoxyds und anderer Oxyde dieser Art (siehe den ersten Theil dieser Abhandlung); erhitzt man chlorsaures Kali, so entwickelt sich etwas über dem Schmelzpunkt desselben Sauerstoffgas, indem Chlorkalium und überchlorsaures Kali sich bilden, welches bei gesteigerter Temperatur sich gleichfalls in Chlorkalium und Sauerstoff zerlegt. Mengt man aber die eben genannten Oxyde mit dem chlorsauren Kali und erhitzt sie bis zum Schmelzen, so findet eine rasche Entwicklung von Sauerstoffgas statt, Chlorkalium bleibt zurück und überchlorsaures Kali wird dabei nicht gebildet. Um die Wirkung der Oxyde recht deutlich zu beobachten, kann man ein Rohr mit chlorsaurem Kali und Kupferoxyd und ein Rohr mit blofsem chlorsauren Kali, beide mit einem Entbindungsrohr versehen, in ein Metallbad stellen; bei einer gewissen Temperatur wird das chlorsaure Kali vermittelst Kupferoxyd vollständig

Digitized by Google

zersetzt, während das blofse chlorsaure Kali keine Spur Sauerstoffgas entwickelt. Mengt man das chlorsaure Kali mit Kieselsäure, so verhält es sich beim Erhitzen eben so wie blofses chlorsaures Kali. Bei der Zerlegung des chlorsauren Kalis wird Wärme frei; bei der Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds findet dieses gleichfalls statt, und diese Wärme oder ihre Ursache ist es, weswegen Silberoxyd und andere Metalloxyde den Sauerstoff, der auch durch eine erhöhte Temperatur ausgetrieben wird, abgeben, weswegen sie sich also zugleich mit dem oxydirten Wasser zerlegen.

Bei der Umänderung der Holzfaser und der Stärke in Dextrin, des Dextrins, des Gummis und des Rohrzukkers in Traubenzucker ist es ein flüssiger Körper, wodurch sie bewirkt wird. Es ist bekannt, dafs, wenn man Stärke mit verdünnter Schwefelsäure kocht, sie sich schnell in Dextrin und Zucker umändert, zu welcher Zeit man die Flüssigkeit untersuchen mag, so findet man stets die zugesetzte Schwefelsäure im freien Zustande darin, und zwar stets dieselbe Menge; je mehr Schwefelsäure man zusetzt, desto schneller geschieht die Umänderung, wobei ein Aufnehmen von Wasser stattfindet. Diese Umänderung bewirkt man auch mit Salpetersäure, bei dieser erhält man noch ein interessantes Zwischenproduct; rührt man nämlich 40 Th. trockner Stärke mit $1\frac{1}{2}$ Th. Wasser an, setzt 2 Proc. vom Gewicht der Stärke Salpetersäure hinzu, und läfst die Masse zuerst an der Luft trocknen und dann in einem Wasserbade, so dafs die Temperatur nicht über 100° steigt, so löst die so erhaltene Verbindung sich leicht in kochendem Wasser auf, wenn man aber nicht mehr als 5 Th. Wasser dazu genommen hat, so gelatinirt die Auflösung beim Erkalten, sie verhält sich ganz so wie die Moosstärke, die allgemein verbreitet in den Flechten und Algen vorkommt. Kocht man diese Auflösung längere Zeit, und besonders mit einem Zusatz von Säure, so verliert sie die Eigen-

Digitized by Google

schaft zu gelatiniren. Die Bildung von Dextrin und Traubenzucker geschieht hier nur, indem die Schwefelsäure oder die anderen Säuren die Verbindung des Wassers bewirken. Die Umänderung der Stärke in Dextrin wird gleichfalls durch eine Temperatur von 150° bewirkt, so dafs also die Säure oder die Wärme hier eben so wirken, wie Platin oder Wärme bei der Verbindung von Wasserstoff- und Sauerstoffgas. Wie die Säuren sich zur Stärke verhalten, so verhält sich auch der Körper, welcher im Malzauszug enthalten ist, zur Stärke bei einer Temperatur von ungefähr 70°; da man diesen, welchen man mit dem Namen Diastase bezeichnet hat, noch nicht rein hat darstellen können, so kann man nicht so bestimmt als bei den Säuren nachweisen, dafs er sich bei der Anwendung der Stärke nicht verändere, die geringe Menge, welche man jedoch von dieser Substanz selbst im unreinen Zustande bedarf, zeigt offenbar, dafs sie nur durch Berührung wirksam ist.

Am auffallendsten ist die Umänderung des Rohrzuckers in Traubenzucker; nur wenige Procente Schwefelsäure braucht man zu einer Rohrzuckerauflösung hinzuzusetzen, und ohne dafs man sie erwärmt, kann man mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali schon Traubenzucker darin nachweisen; andere Säuren ändern ihn ohne Erwärmung gleichfalls leicht in Traubenzucker um; auch durch Essigsäure geschieht diese Umänderung, wenn er damit gekocht wird. Dieses ist der Grund, weswegen bei der Rohrzuckerdarstellung sogleich zu dem ausgepreſsten Saft Kalkerde hinzugesetzt werden mufs. Der Saft der Rünkelrüben, den der Verf. hat untersuchen können, reagirte vollkommen neutral, so dafs in der Wurzel diese Umänderung nicht stattfinden kann; bei jeder Verletzung derselben kann sich aber Säure bilden, und dann wird der Zucker dadurch zersetzt. Den Zukker, welcher sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohrzucker bildet, hat der Verf. krystallisirt erhal-

Digitized by Google

ten. Der Zucker, in welchen der Rohrzucker sich umändert, wenn man Hefe zu einer Auflösung desselben hinzusetzt, scheint vom Traubenzucker verschieden zu seyn; der Verf. hat ihn nicht krystallisirt erhalten können, auch polarisirt er das Licht viel weniger als dieselbe Menge Traubenzucker. Seine Bildung ist sehr merkwürdig; es ist nämlich eine den Hefekügelchen beigemengte Substanz, die man mit Wasser ausziehen kann, und deren klare Auflösung die Umänderung des Rohrzuckers in diese Zuckerart bewirkt. Dieses ist auch der Grund, weſswegen, wenn man Rohrzucker mit ausgewaschener Hefe versetzt, die Gährung viel langsamer erfolgt, als wenn man sie nicht auswäscht; denn in der ausgewaschenen Hefe muſs diese Substanz sich erst bilden. Gewöhnliche Hefe bringt in einer Rohrzuckerauflösung die Gährung eben so rasch hervor, und sie geht darin eben so schnell von statten, als in einer Traubenzuckerauflösung. Von diesem Zucker ist wieder der Zucker verschieden, den man durch Schmelzen des Rohrzuckers erhält. Bei einer Temperatur von 160° kann man den Rohrzucker, wenn man ihn vorsichtig erhitzt, schmelzen; er zerflieſst alsdann vollständig an der Luft und löst sich in absolutem Alkohol auf, geht mit Ferment in Gährung über und polarisirt das Licht weit weniger als der Rohrzucker. Geschmolzener Rohrzucker krystallisirt nicht wieder nach dem Schmelzen [1]); schmilzt man dagegen den Rohrzucker mit Wasser, wie es bei der Verfertigung der Bonbons geschieht, und steigert die Temperatur nicht höher als 154°, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten, und man erhält eine glasige Masse, die gröſstentheils aus Rohrzucker besteht und mechanisch eingeschlossenes Wasser enthält; dieses löst ein Theilchen Rohrzucker nach dem andern auf und sondert es

1) Berzelius ist es einmal gelungen, durch Einwirkung des Sonnenlichts diesen Zucker in gewöhnlichen Rohrzucker umzuändern. (Årsberättelse 1840, p. 440.)

Digitized by Google

wieder krystallinisch aus (denn ein nicht krystallisirter sogenannter amorpher Körper ist leichter in Wasser löslich als ein krystallisirter), bis zuletzt die ganze Masse krystallinisch geworden ist (abgestorben ist). Zerbricht man eine solche Masse, so kann man ganz deutlich in der Mitte und zwischen den Krystallen das Wasser erkennen. Vielleicht ist mit diesem Zucker der Zucker identisch, welchen man erhält, wenn man Rohrzucker lange Zeit bei einer Temperatur von 110° kocht, und der nach Fensky das Licht gar nicht polarisirt; auch vielleicht der Zucker, den Peligot und Mulder erhielten, wenn sie Rohrzucker sehr lange Zeit mit verdünnten Säuren kochten, und von dem sie angeben, dafs er nicht krystallisirbar sey.

Ueber die Zersetzung, die Traubenzucker und andere Zuckerarten bei der Gährung erleiden, herrscht keine verschiedene Meinung, so dafs es allgemein anerkannt ist, was sich auch leicht nachweisen läfst, dafs sich dabei Kohlensäure und Alkohol bilden, indem ein Drittel des Kohlenstoffs des Zuckers sich mit Sauerstoff zu Kohlensäure, und zwei Drittel mit Wasserstoff und Sauerstoff zu Alkohol verbinden; auf ein Maafs Kohlensäuregas bildet sich demnach ein Maafs Alkohol; je nach der Zuckerart, welche gährt, giebt sie Wasser ab, wie der Traubenzucker, oder nimmt Wasser auf, wie der in Alkohol lösliche Zucker. Der Körper aber, der diesen Procefs bewirkt, und durch den wir ihn bisher haben bewirken können, ist organischer Natur; aber selbst die Entstehung dieser Körper ist auch bei den organischen eine ungewöhnliche. Ohne dafs man weiter auf die verschiedenen Meinungen über diesen Procefs einzugehen nöthig hat, kann man die Thatsachen, worauf es wesentlich hier ankommt, durch bestimmte Versuche sicher ermitteln. Die Hefe besteht aus runden und ovalen Kügelchen, welche so grofs sind, dafs sie durch feines Filtrirpapier nicht hindurchgehen; bringt man etwas von

Digitized by Google

dieser Hefe in ein Glasrohr, welches unten mit einer Papierscheibe verschlossen ist, und stellt dieses Glasrohr in eine Zuckerauflösung, so findet während mehrerer Tage nur in dem Glasrohr die Gährung statt, der Zucker tritt durch das Papier hinein, wird dort zersetzt, und der Alkohol tritt heraus und verbreitet sich in der Flüssigkeit, die Flüssigkeit sättigt sich mit Kohlensäure, gasförmige Kohlensäure entweicht, jedoch nur aus dem Rohr, aber in grofser Menge; erst wenn nach längerer Zeit das Papier, indem es weich wird, Hefekügelchen dürchläfst, beginnt an der Oberfläche derselben der Gährungsprocefs. Dieser Versuch beweist genügend, dafs nur an der Oberfläche der Kügelchen die Gährung vor sich geht. Schwann und auch der Verf. haben noch andere Versuche angestellt, die zu demselben Resultat führen, aber nicht so klar sind. Nie hat der Verf. eine Gährung ohne Hefekügelchen, und nie an einer andern Stelle als an der Oberfläche derselben beobachtet. Man bedarf von diesen Kügelchen nur 1 Proc. von der Masse des Zuckers; während der Gährung, wenn man ausgebildete Kügelchen nimmt, verändern sie sich nur wenig; sie hören auf, die Gährung zu bewirken, wenn sie zerstört werden; bringt man gährungszerstörende Substanzen, z. B. schwefelsaures Kupferoxyd oder Sublimat unter dem Mikroskop zu diesen Kügelchen, so sieht man, wie sie sogleich zusammenschrumpfen. Die Hefekügelchen verhalten sich demnach zum Zucker oder zum Zucker und Wasser, die die Bestandtheile enthalten, woraus sich Alkohol und Kohlensäure bilden, wie das Platin zum oxydirten Wasser.

Diejenigen Naturforscher, die sich mit dem Studium der einfachsten organischen Wesen beschäftigt haben, erklären die Hefekügelchen für organische Wesen, und in der That läfst sich auch aus der Art, wie sie sich bilden und wie sie erscheinen, keine andere Folgerung machen; sie bilden sich, ehe dafs eine bemerkbare Gährung stattfindet, in den bekannten in Gährung übergehenden

Digitized by Google

Pflanzensäften. Zuerst bemerkt man in diesen, etwa nach drei Tagen, Pünktchen von der kleinsten Dimension, einzeln oder wie zu Perlschnüren an einander gereiht, diese vergrößern sich, indem man deutlich sieht, daſs diese Vergrößerung von Innen aus stattfindet; zuletzt bemerkt man inwendig eine granulöse Masse, umgeben mit einer hellen Hülle; manchmal sind sie länglich, und man bemerkt zwei und drei granulöse Kerne. Bei der Zuckergährung hat der Verf., wenn er schon gebildete Hefe anwandte, keine weitere Entwicklung bemerkt, wenn man aber die Hefe eine Zeit lang stehen läſst, so beobachtet man dieselben Verästelungen, wie bei den Conferven; eine wirtelförmige Verästelung bildet sich bei den organischen Wesen, die sich in den Molken bilden; der reichliche klare Absatz, der sich in den klaren Molken innerhalb einiger Wochen bildet, so wie die ganze Hefe sind von organischer Natur und meist mit einer unorganischen Substanz gemengt. Nach den Versuchen mehrerer Naturforscher, nach denen von Schulze, Schwann und Anderen, bilden sich diese Wesen nicht, wenn man keine Luft oder nur geglühte Luft zuläſst; welches gegen eine Generatio aequivoca sprechen würde, während dagegen der Beginn eines organischen Wesens aus einem der Beobachtung sich entziehenden Pünktchen in einer Flüssigkeit wieder dafür spricht. Eine wichtige Frage ist, was aus diesen Wesen wird, wenn sie, statt im Wasser, an der Luft sich entwickeln, ob der gewöhnliche Mucor daraus entsteht, wie Hr. Kützing behauptet; Mucor, zu einer gährungsfähigen Flüssigkeit hinzugesetzt, bringt diese nicht schneller zur Gährung, als es ohne denselben der Fall ist, und die Hefe lange Zeit auf feuchter Leinwand der Luft ausgesetzt, entwickelte sich nicht zu Mucor.

Das Vorkommen ähnlicher organischer Wesen im Darmkanal der Pflanzenfresser ist interessant; nach der vom Hrn. Trommer angegebenen Methode, Trauben-

Digitized by Google

zucker aufzufinden, kann man sich leicht überzeugen, dafs bei vegetabilischer Nahrung Zucker sich im Magen und im Darmkanal bis zum Dickdarm findet; in diesem Theil des Darmkanals finden sich auch diese organischen Wesen in sehr grofser Menge, im Dickdarm dagegen verschwinden sie und in den Faeces sind sie nicht enthalten. Durch Hrn. Remack ist der Verf. auf ihre Anwesenheit zuerst aufmerksam gemacht worden; von Hrn. Purkinje, Hrn. Böhm und des Verf. Bruder sind sie gleichfalls oft beobachtet worden. Es ist im hohen Grade wahrscheinlich, dafs bei vegetabilischer Nahrung im Darmkanal neben der Verdauung ein Gährungsprocefs stattfindet, durch welchen Alkohol und Kohlensäure gebildet werden; diese ist gewöhnlich die Ursache der Blähungen. Vom Blut, welches den Darmkanal umspült, kann die Kohlensäure aufgelöst und durch die Lungen exhalirt werden; es ist daher nicht nöthig, dafs sie auf einem anderen Wege ausgeleert werde. Die organischen Wesen im Darmkanal sind gewöhnlich Ellipsoïde mit zwei hellen Kernen, zuweilen enthalten sie auch eine granulöse Masse wie die der gährenden Flüssigkeiten.

Boutron und Frémy haben neulich gezeigt, dafs der Milchzucker der Milch sich in Berührung mit Käsestoff in Milchsäure umändere, welche sich mit dem Käsestoff verbindet, und dafs, wenn man letzteren von der Milchsäure durch einen Zusatz von saurem kohlensauren Natron abscheide und frei mache, man im Stande ist eine neue Menge Zucker in Milchsäure umzuändern; die Milchsäure ist bekanntlich so zusammengesetzt, dafs sie durch Ausscheidung von Wasser und eine Umsetzung der Atome aus dem Milchzucker gebildet werden kann. Der Verf. hat auf diese Weise eine grofse Menge Milchzucker in Milchsäure umgeändert, denn der Versuch gelingt sehr leicht. Da hierbei eine Verbindung von Käsestoff mit der Milchsäure sich bildet, so kann der Käsestoff bei dieser Veränderung auch durch seine chemi-

Digitized by Google

sche Verwandtschaft zur Milchsäure einwirken. Das Coaguliren der Milch für die Käsebereitung scheint aber auf einem andern Grunde zu beruhen; man wendet dazu den sogenannten Lab an. Gewöhnlich ist man der Meinung, es sey die innere Haut des Kälbermagens, welche das Coaguliren bewirkt. Dieses ist jedoch nicht der Fall; aller Lab, den der Verf. erhalten konnte, war bereitet worden, indem man den Magen umkehrte, und nicht allein die Schleimhaut, sondern auch die Muskelhaut abschabte, so dafs nur das Peritoneum übrig blieb, auch ist es ihm gelungen, mit anderen Theilen des Peritoneums, z. B. mit dem Theil, welcher den Blinddarm überzieht, eben so gut die Coagulirung des Käsestoffs zu bewirken. Diese Coagulirung erfolgt, wenn man die Milch ein wenig erwärmt, in einigen Stunden, man mag die Haut hineinlegen oder einen warmen wäfsrigen Auszug der Haut hineingiefsen; weder die Haut noch der Auszug reagirte sauer; auch fand in der Milch selbst beim Coaguliren keine Säurebildung statt.

Wird eine chemische Verbindung dadurch bewirkt, dafs eine Substanz sich mit einer andern verbindet und diese dann an eine dritte überträgt, so findet dabei etwas Aehnliches statt, wie bei der Verbindung durch eine Contactsubstanz. Schweflichte Säure hat eine gröfsere Verwandtschaft zum Sauerstoff als Stickstoffoxyd, dessen ungeachtet verbindet sich die schweflichte Säure, wenn man sie mit Sauerstoffgas mengt und lange damit stehen läfst, nicht damit, während Stickstoffoxyd mit Sauerstoff sogleich salpetrichte Säure bildet, welche an die schweflichte Säure den aufgenommenen Sauerstoff sogleich abgiebt; dieser Sauerstoff ist also, indem er sich mit dem Stickstoff verband, in einen solchen Zustand versetzt worden, dafs er sich mit der schweflichten Säure verbinden kann. In denselben Zustand wird er versetzt, wenn man ihn mit porösem Platin in Berührung bringt, welches die Verbindung der schweflichten Säure mit dem Sauer-

Digitized by Google

Sauerstoff eben so bewirkt, wie die des Wasserstoffs und Sauerstoffs.

Alle diese Processe, und unter diesen am meisten die Bildung der Aetherarten und des Aethers führen darauf, dafs Zersetzung und Verbindung durch die Lage der Theile gegen einander und ihre Stellung gehindert werden können, dafs diese jedoch durch die Kraft, wodurch die Theile (Atome) von Substanzen, mit denen sie in Berührung kommen, angezogen werden, so verändert werden können, dafs die Zersetzung oder die Verbindung erfolgt; dafs diese Anziehung aber sehr stark und gegen Substanzen verschiedener Natur verschieden ist, zeigt das Verhalten der Gasarten gegen die Kohle, und insbesondere gegen den Platinmohr.

Berzelius nennt diese Kraft *katalytische Kraft*, mit demselben Rechte, wie man Adhäsionskraft, Verdunstungskraft u. s. w. sagt, und bezeichnet damit eine Kraft, deren Wirkung darin besteht, chemische Verbindungen zu zersetzen, und die verschiedenen Substanzen, welche bei dieser Zersetzung chemisch sich nicht verändern, eigenthümlich ist. Um nur den Vorgang zu bezeichnen, hat der Verf. diese Substanzen Contactsubstanzen und den Proceſs selbst eine chemische Zersetzung oder Verbindung durch Contact genannt.

IV. *Beitrag zur Chemie des Uran's; von Dr. Wilhelm Delffs.*

Es ist bekannt, dafs die Lösung des Uranoxyds im kohlensauren Ammoniak, welche man bei der Analyse der Pechblende nach Arfvedson's Methode erhält, bei einem gewissen Grade der Concentration kleine durchsichtige, schwefelgelbe Krystalle an die Gefäfswandungen

Digitized by Google

absetzt. Ist die Auflösung zu wenig gesättigt, so tritt diese Krystallbildung sehr langsam ein und erreicht bald ihre Gränze; ist sie dagegen zu concentrirt, so begegnet es einem oft, dafs die Krystalle sich absetzen, ehe noch die Lösung von dem Eisenoxyd abfiltrirt worden ist. In diesem letzten Fall können die Krystalle aus einem doppelten Grunde eisenhaltig ausfallen, theils indem sie mechanisch Eisenoxyd einschliefsen, theils weil das durch kohlensaures Ammoniak gefällte Eisenoxyd in einer concentrirten Lösung dieses Reagens auflöslich ist. Ein Gehalt von weniger als 1 Proc. Eisenoxyd reicht aus, die schöne schwefelgelbe Farbe in ein schmutziges Gelb umzuändern. Um sich von der gänzlichen Abwesenheit des Eisenoxyds zu überzeugen, bedient man sich am besten des Schwefelcyankaliums, das in der salzsauren Auflösung der reinen Krystalle keine Veränderung hervorbringt, bei einem geringen Gehalt an Eisenoxyd aber die bekannte blutrothe Färbung erzeugt. Vor dem Löthrohr ist eine solche Beimengung schwieriger zu entdekken, da bekanntlich Uran und Eisen sich gegen Borax und Phosphorsalz auf eine ähnliche Weise verhalten. Dennoch zeigen beide Metalle auch hier einen sehr charakteristischen Unterschied, welcher darin besteht, dafs die grüne Farbe des Urans in der Reductionsflamme, besonders bei Anwendung von Phosphorsalz, beim Erkalten der Perle *zunimmt*, während beim Eisen das Umgekehrte der Fall ist. Wenn die Phosphorsalzperle nur wenig Uran aufgelöst enthält, erscheint sie sogar im ersten Augenblick nach dem Hervorziehen aus der Reductionsflamme *farblos*, nimmt aber sehr schnell eine hellgrüne Färbung an. Schon ein kleiner Gehalt an Eisenoxyd verhindert diese anfängliche Farblosigkeit. Die Farben der Uranperlen in der Oxydationsflamme nehmen, eben wie beim Eisen, während des Erkaltens ab.

Löst man die eisenhaltigen Krystalle in Wasser, wozu eine ziemlich grofse Menge erforderlich ist, so

Digitized by Google

bleibt zwar das Eisenoxyd ungelöst zurück, aber die Lösung läfst sich dann, aller Kunstgriffe ungeachtet, nicht wieder zum Krystallisiren bringen, weil gleichzeitig mit dem Wasser Ammoniak, ein wesentlicher Bestandtheil der Krystalle, entweicht. Versetzt man die Flüssigkeit mit Weingeist, so bildet sich anfangs ein weifser flokkiger Niederschlag, der nach einiger Zeit zu einem gelben Pulver zusammensinkt, und in der Zusammensetzung mit den Krystallen übereinzukommen scheint. Der Farbenunterschied zwischen letzteren und dem pulverförmigen Niederschlag entspricht vollkommen jenem zwischen dem krystallisirten und sublimirten Schwefel.

Die Darstellung reiner eisenfreier Krystalle gelingt am besten auf folgende Weise. Die durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällte Auflösung der Pechblende wird zur Verwandlung der Oxydule des Urans und Eisens in Oxyde so lange in der Wärme mit Salpetersäure versetzt, bis die schmutzig grüne Farbe derselben in Gelb übergegangen ist, und darauf mit Aetzammoniak gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird alsdann in eine verschliefsbare Flasche gebracht, mit einer concentrirten, bis auf ungefähr 35° erwärmten, Auflösung von kohlensaurem Ammoniak einige Minuten lang stark geschüttelt, und darauf sogleich filtrirt. Die durchgelaufene Flüssigkeit setzt in sehr kurzer Zeit Krystalle ab, wenn man das Auswaschen des Niederschlags auf dem Filtrum unterläfst. Letzterer hält indessen noch ziemlich viel der Verbindung zurück. Man kann diesen Rest mit Wasser auswaschen, und für sich auf die oben angegebene Weise mit Weingeist behandeln.

Die qualitative Zusammensetzung der in Rede stehenden Verbindung ist bekannt; es enthält dieselbe: Uranoxyd, Ammoniak, Kohlensäure und Wasser. Die quantitativen Verhältnisse dieser Bestandtheile wurden auf folgende Weise ermittelt.

Der Gehalt an Uranoxyd läfst sich am sichersten

Digitized by Google

aus der Menge des Oxyduls berechnen, welches nach dem Glühen der Krystalle zurückbleibt. Das Uranoxydul behält dabei die Form der Krystalle, nimmt aber an Volumen bedeutend ab, und unterscheidet sich von dem auf gewöhnliche Weise dargestellten durch seine glänzend schwarze Farbe, die erst beim Zerreiben den bekannten Stich in's Grünliche erhält. Ungeachtet das Material zu dieser Untersuchung unmittelbar bei der Pechblende von Joachimsthal nach Arfvedson's Methode, also aus einer zink- und kobalthaltigen Mutterlauge gewonnen wurde, zeigten sich die Krystalle doch frei von diesen beiden Metallen, so dafs man zur Darstellung des *reinen* Uranoxyduls keinen kürzeren Weg einschlagen kann, als die von der anhängenden Mutterlauge durch Abspülen mit wenigem Wasser und Pressen zwischen Fliefspapier gereinigten Krystalle des kohlensauren Uranoxyd-Ammoniaks durch Glühen zu zersetzen.

In drei verschiedenen Versuchen hinterliefsen:

I. 0,667 Grm. der Krystalle 0,364, oder 0,5458 Proc. Uranoxydul.

II. 0,524 derselben 0,285 oder 54,39 Proc. Uranoxydul.

III. 0,504 derselben 0,274 oder 54,36 Proc. Uranoxydul.

Nimmt man als Mittel die Zahl 54,5, so entsprechen dieser 55,47 Proc. Uran*oxyd*.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschah einfach durch Eintragen einer gewogenen Menge der Krystalle in verdünnte Schwefelsäure unter den gewöhnlichen Cautelen, jedoch mit Hinweglassung des Chlorcalciumrohrs. Dafs bei dieser Methode eine geringe Menge Wasserdunst von der entweichenden Kohlensäure fortgeführt, und also als Kohlensäure mit in Rechnung gebracht wird, ist zwar nicht in Abrede zu stellen; allein bei einiger Vorsicht (namentlich bei Anwendung eines Kolbens mit hinlänglich langem Hals) erhält man immer Resultate, die

Digitized by Google

so unbedeutend von der Wahrheit abweichen, dafs man sich wohl der Anwendung des Chlorcalciumrohrs bei gewöhnlichen Analysen überheben darf, wie ich mich durch vergleichende Versuche mit Carbonaten von bekannter Zusammensetzung mehrfach überzeugt habe.

Auf die angeführte Weise verloren:

I. 0,576 Grm. der Krystalle 0,139 oder 24,13 Proc. Kohlensäure.

II. 0,512 derselben 0,122 oder 23,83 Proc. Kohlensäure.

Das Mittel aus diesen beiden Versuchen beträgt also 23,98 Proc. Kohlensäure.

Nachdem zur Ermittlung des Ammoniakgehalts ein vergeblicher Versuch gemacht worden war, diesen Bestandtheil durch Aetzkali auszutreiben und in Salzsäure aufzufangen, wandte ich mich zu derselben Methode, deren sich H. Rose [1]) bei der Analyse der Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak bedient hat. Nach dieser Methode hinterliefsen 0,500 Grm. der Verbindung 0,333 metallisches Platin. Obgleich dieses ganz das Ansehen und die Eigenschaften des gewöhnlichen Platinschwamms hatte, so glaubte ich mich doch von der Abwesenheit des Urans überzeugen zu müssen. Der Platinschwamm wurde in dieser Absicht mit Salpetersäure angefeuchtet, und, nachdem diese bei gelinder Wärme abgedampft war, mit einer geringen Menge Wasser ausgekocht. Die abgegossene Lösung war farblos und gab mit Ammoniak keinen Niederschlag; als aber letzteres mit Salzsäure neutralisirt und darauf Kaliumeisencyanür hinzugesetzt wurde, entstand anfangs blofs eine grünliche Färbung, nach einiger Zeit aber eine schwache bräunliche Trübung. Sollte also auch diese Reaction auf eine geringe Menge beigemengten Uranoxyduls hindeuten, so war dieselbe jedenfalls zu unbedeutend, um einen merk-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXVI S. 355.

Digitized by Google

lichen Fehler in der Bestimmung des Ammoniaks zu veranlassen.

Der oben angegebenen Menge des rückständigen Platins entsprechen 11,33 Proc. Ammoniak. Bringt man den Verlust als Wasser in Rechnung, so enthalten 100 Theile der analysirten Verbindung:

Uranoxyd	55,47
Kohlensäure	23,98
Ammoniak	11,33
Wasser	9,22
	100.

Da nun 55,47 Uranoxyd, um ein neutrales kohlensaures Salz zu bilden, 7,99 Kohlensäure aufnehmen, so bleibt der Rest (23,98 — 7,99 = 15,98) der Kohlensäure zur Sättigung des Ammoniaks übrig. Dieser Rest, welcher fast genau das Doppelte der mit dem Uranoxyd verbundenen Kohlensäure beträgt, würde der Rechnung zufolge 12,31 Proc. Ammoniak zur Sättigung bedürfen. Die Differenz zwischen der Rechnung und dem Resultat der Analyse ist so unbedeutend, dafs man wohl kein Bedenken tragen darf, die Constitution des analysirten Doppelsalzes, abgesehen von dem Wassergehalt desselben, durch die Formel:

$$6(H^3N + CO^2) + U^2O^3 + 3CO^2$$

auszudrücken. — Diese Formel ist in sofern von besonderem Interesse, als sie zeigt, dafs die Auflösung des Uranoxyds im anderthalb-kohlensauren Ammoniak darauf beruht, dafs letzteres den dritten Theil seiner Kohlensäure an das Oxyd abtritt, um dann als neutrales Carbonat mit dem ebenfalls neutralen kohlensauren Uranoxyd ein Doppelsalz zu bilden, in Gemäfsheit mit der Gleichung:

$$3(2H^3N + 3CO^2) + U^2O^3 = 6(H^3N + CO^2) + U^2O^3 + 3CO^2.$$

Es bleibt nun noch zu untersuchen übrig, wie viele

Digitized by Google

Aequivalente Wasser in dem Doppelsalz zugegen sind. Die Sauerstoffmenge des, in der obigen Zusammenstellung aus dem Verlust berechneten, Wassers verhält sich zum Sauerstoffgehalt der Kohlensäure nahe wie 1 : 2. Demgemäfs wären 9 Aequivalente Wasser in dem Doppelsalz vorhanden. Allein einerseits wird die Menge des Wassers dadurch geringer, dafs anstatt der obigen 11,33 Proc. Ammoniak ohne Zweifel 12,31 Proc. Ammoniak in Rechnung zu bringen sind, und andererseits ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Theil des übrigbleibenden Wassers dem Doppelsalz blofs mechanisch beigemengt, weil letzteres wegen seiner leichten Zersetzbarkeit in der Wärme nur im lufttrocknen Zustand der Analyse unterworfen wurde. Damit indessen ungeachtet dieses Umstandes die analytischen Resultate unter sich vergleichbar ausfallen möchten, wurden alle oben angeführten Versuche mit einem Material angestellt, das gleichzeitig in einer dünnen Lage an der Luft ausgebreitet gelegen hatte, und darauf in einem wohl verschlossenen Glase aufbewahrt worden war. Drei Versuche, in welchen das *zerriebene* Doppelsalz längere Zeit im Wasserbade bei einer Temperatur, die nicht 40° überstieg, ausgesetzt wurde, zeigten nahe übereinstimmend einen Verlust von 3 Proc. Zum Beweis, dafs keine Zersetzung eingetreten war, diente theils die unveränderte Farbe des Doppelsalzes, theils dessen vollständige Löslichkeit im Wasser. Bringt man daher den obigen Verlust von dem Wasser in Abzug, so verhält sich die Sauerstoffmenge des Restes zur Sauerstoffmenge der Kohlensäure nahe wie 1 : 3, oder mit andern Worten, der Wassergehalt des Doppelsalzes reicht gerade aus, um alles Ammoniak in Ammoniumoxyd zu verwandeln; denn:

$$6(H^3N+CO^2)+U^2O^3+3CO^2+6HO$$
$$=(H^4NO+CO^2)+U^2O^3+3CO^2.$$

Corrigirt man die oben mitgetheilten analytischen Resultate nach diesem berichtigten Wassergehalt, so er-

Digitized by Google

hält man die unten stehenden, in der ersten Spalte befindlichen, Zahlen, denen zum Vergleich die nach der letzten Formel berechnete Zusammensetzung beigesetzt ist:

	Gefunden.	Berechnet.
Uranoxyd	57,19	56,30
Kohlensäure	24,72	24,44
Ammoniak	11,80	12,60
Wasser	6,29	6,66
	100.	100.

Nachschrift. Der vorstehende Aufsatz war bereits niedergeschrieben, als mir das Septemberheft des *Journ. de Pharm.* 1841 zu Gesicht kam, in welchem sich die interessanten Untersuchungen Peligot's über das Uran befinden [1]). Hält man sich an das Resultat dieser Untersuchungen, nach welchem die bisher für metallisches Uran gehaltene Sustanz noch eine Oxydationsstufe des wirklichen Uran-Metalls mit 11 Proc. Sauerstoff ist, und betrachtet man diese als UO, so erhält das bisherige Uranoxydul die Formel $U^3O^4 = UO + U^2O^3$, während das gelbe Uranoxyd zwar seine alte Formel U^2O^3 behält, aber auf $\frac{1}{3}$ seines bisherigen stöchiometrischen Werthes herabsinkt, indem das frühere $U = 3UO$ geworden ist, mithin das frühere $U^2O^3 = U^6O^9 = 3U^2O^3$ gesetzt werden muſs. Demgemäſs wird die Formel des kohlensauren Uranoxyd-Ammoniaks:

$$= 2(H^6NO + CO^2) + U^2O^3 + CO^2,$$

worin allerdings das letzte Glied ungewöhnlich erscheint. Man könnte daher auch schreiben:

$$6(H^3N + CO^2) + U^2O^3 + 3CO^2 + 2(U^2O^3 + 3HO).$$

Heidelberg, den 28. Dec. 1841.

1) Vergl. Annal. Bd. LIV S. 122. P.

Digitized by Google

V. *Ueber Brommetalle und ihre Verbindungen mit Ammoniak; von C. Rammelsberg.*

Die nachstehend beschriebenen Versuche, eine Reihe von Brommetallen mit Ammoniak zu verbinden, wurden ganz in derselben Art wie die früher [1]) von mir in Betreff der Jodmetalle mitgetheilten angestellt, theils durch Auflösen der festen Bromüre in Ammoniak, oder durch Behandeln ihrer concentrirten wäfsrigen Auflösungen mit diesem, theils dadurch, dafs sie im wasserfreien Zustande einem Strom von trocknem Ammoniakgas ausgesetzt, und nöthigenfalls, um die gegenseitige Einwirkung zu befördern, dabei erwärmt wurden.

Brombaryum.

Es war durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in Bromwasserstoffsäure und Abdampfen erhalten worden. Die Krystalle sind denen des Chlorbaryums sehr ähnlich (beide Salze sind isomorph). Vorherrschend erscheinen rhombische Tafeln, deren Kanten durch die Flächen eines Rhombenoctaëders zugeschärft sind, während sich an den stumpfen Ecken gleichfalls eine solche Zuschärfung zeigt. Sie sind farblos und durchsichtig, und verändern sich an der Luft nicht.

2,587 Grm. verloren beim Erhitzen 0,293 oder 11,32 Proc. Dieſs bestätigt seine Isomorphie mit dem Chlorür, welches 2 At. Wasser enthält, denn die Formel $BaBr + 2\dot{H}$ giebt:

Brombaryum	89,08
Wasser	10,92
	100.

1) Diese Annalen, Bd. XXXXVIII S. 151.

Digitized by Google

Das gepulverte wasserfreie Salz wurde in Ammoniakgas gebracht, und, um die Einwirkung zu befördern, gelinde erwärmt; allein es hatte selbst nach längerer Zeit nur einige Milligrammen an Gewicht zugenommen, woraus hervorzugehen scheint, dafs es sich nicht mit Ammoniak verbindet.

Bromstrontium.

Nach der Angabe von Berthemot sollen die Krystalle dieses Salzes an der Luft verwittern. Ich kann dieſs an dem aus kohlensaurem Strontian und Bromwasserstoffsäure erhaltenen Salze nicht bestätigen; auch über Schwefelsäure erhielten sie sich unverändert.

In der Wärme schmilzt das Bromstrontium in seinem Krystallwasser, wird nach Verlust desselben fest und kommt in höherer Temperatur von Neuem in Fluſs. 4,007 Grm. hatten dabei 1,212 verloren, was 30,24 Proc. ausmacht. Dieſs beträgt, gleich wie bei dem Chlorür, 6 Atome; denn $SrBr + 6\dot{H}$ giebt:

Bromstrontium	69,33
Wasser	30,67
	100.

Ohne Zweifel besitzt das Salz genau dieselbe Krystallform wie das krystallisirte Chlorstrontium, doch ist sie bei beiden in der Regel nicht vollkommen genug, um dieſs direct zu ermitteln.

Von dem wasserfreien und gepulverten Salze nahmen 1,673 in Ammoniakgas 0,055 auf, was ziemlich $\frac{1}{4}$ Aeq. des letzteren gegen 2 At. des Salzes ausmacht; denn es ist:

	gefunden:	$4SrBr + NH^3$.
Bromstrontium	96,8	96,61
Ammoniak	3,2	3,39
	100.	100.

In Wasser löst sich diese Verbindung vollständig auf.

Digitized by Google

Bromcalcium.

Es ist dem Chlorcalcium in jeder Hinsicht sehr ähnlich, nur ist seine Auflöslichkeit vielleicht noch etwas gröfser, so dafs es auch bei längerem Stehen über Schwefelsäure nicht zum Krystallisiren zu bringen ist.

Von dem durch Schmelzen entwässerten Salze wurden 1,764 Grm. der Wirkung des trocknen Ammoniakgases so lange ausgesetzt, bis die Absorption und Gewichtszunahme aufhörte. Es erwärmte sich dabei anfänglich, und verwandelte sich in ein sehr voluminöses weifses Pulver, welches zuletzt 0,915 Ammoniak enthielt. Dieſs Bromcalcium-Ammoniak besteht folglich aus:

		At.	Berechnet.
Bromcalcium	65,6	1	65,73
Ammoniak	34,4	3	34,27
	100.		100.

Es ist daher $= CaBr + 3NH^3$.

In Wasser löst es sich vollkommen auf, doch trübt sich die Auflösung nach einiger Zeit durch Abscheidung von kohlensaurem Kalk.

Brommagnesium.

Ich habe es nur im wasserhaltigen Zustande auf directem Wege wie die vorigen Salze dargestellt. Es krystallisirt schwer, am besten in der Glocke über Schwefelsäure.

Zur Bestimmung des Wassergehalts wurden 1,783 Grm. aufgelöst, und mit kohlensaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron gefällt. Der Niederschlag hinterliefs nach dem Glühen 0,684 phosphorsaure Talkerde, $= 0{,}15375$ Magnesium oder 8,62 Proc., wonach das Salz 6 At. Wasser enthält. Denn die Formel $MgBr + 6H$ giebt:

Digitized by Google

Magnesium	8,74
Brom	54,00
Wasser	37,26
	100.

Bromzink.

Es läfst sich leicht durch Digestion von Zink mit Brom und Wasser erhalten. Seine Auflösung liefs sich nicht krystallisiren, nur im Vacuo erstarrte sie zu einer oberflächlich verwitterten Masse, welche an der Luft fast augenblicklich zerfloſs.

Vermischt man die concentrirte Auflösung mit einem Ueberschufs von Ammoniak, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der sich beim Verdampfen octaëdrische farblose Krystalle absondern, welche Bromzink-Ammoniak sind.

1,825 Grm. wurden mit Wasser und Kalilauge so lange gekocht, bis alles Ammoniak übergetrieben und von der vorgeschlagenen Chlorwasserstoffsäure absorbirt war. Diese hinterliefs nach dem Verdunsten im Wasserbade 0,74 Salmiak, welche 0,237022 Ammoniak entsprechen.

Die alkalische Flüssigkeit, mit Salpetersäure übersättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gab 2,602 Bromsilber = 1,09257 Brom. Nach Abscheidung des Silberüberschusses schlug kohlensaures Natron das Zinkoxyd nieder, welches, geglüht, 0,588 betrug, entsprechend 0,47115 Zink.

In einem zweiten Versuche wurden aus 2,035 Grm. auf gleiche Art 0,79 Salmiak = 0,253037 Ammoniak erhalten.

Aus diesen Versuchen folgt, dafs sich 1 At. Bromzink mit 1 Aeq. Ammoniak vereinigt hatte. Denn es ist:

Digitized by Google

	gefunden: 1.	2.	$ZnBr+NH^3$.
Zink	25,82		25,27
Brom	59,87		61,30
Ammoniak	12,98	12,43	13,43
	98,67		100.

Beim Erhitzen schmilzt diese Verbindung und verliert ihr Ammoniak vollständig.

In Wasser zersetzt sie sich besonders beim Erwärmen vollständig in Zinkoxyd, welches sich abscheidet, und in eine zinkfreie Auflösung von Bromammonium.

Es ist nicht gut möglich, zu bestimmen, wie viel Ammoniakgas das feste Bromzink aufzunehmen vermag, da man dieses Salz nicht wasserfrei anwenden kann, und es beim Erhitzen in dem Gase sogleich schmilzt, so dafs nur die obere Schicht sich mit dem letzteren sättigt.

Bromkadmium.

Die langen nadelförmigen Krystalle dieses Salzes verwittern an der Luft, wie schon Berthemot gefunden hat. Sie enthalten viel Krystallwasser, von dem etwa die Hälfte schon bei 100°, das Uebrige aber erst bei 200° fortgeht. Doch schmelzen sie dabei noch nicht, sondern nehmen nur ein porcellanartiges oder emailweifses Ansehen an. Erst in stärkerer Hitze zeigte sich eine theilweise Schmelzung. 2,43 Grm. verloren auf solche Art 0,474 oder 19,5 Proc. am Gewicht.

Wenn man annehmen darf, dafs das Erhitzen etwas zu früh unterbrochen wurde, so enthält das Salz wohl 4 At. Wasser, insofern $CdBr+4H$ giebt:

Bromkadmium	78,83
Wasser	21,17
	100.

3 At. Wasser würden 15,76 Procent derselben voraussetzen.

Digitized by Google

Eine concentrirte Auflösung von Bromkadmium, mit einem Ueberschufs von Ammoniak vermischt, gab beim Verdunsten über Schwefelsäure ein aus sehr kleinen farblosen Krystallen bestehendes Salz, Bromkadmium-Ammoniak.

1,589 Grm. desselben, mit Kaliauflösung gekocht, lieferten 0,529 Salmiak, =0,16943 Ammoniak. Das durch das Kali Gefällte wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Das Schwefelkadmium wog, getrocknet, 0,782, worin 0,608632 Kadmium enthalten sind. Hiernach besteht die Verbindung aus 1 At. Bromkadmium und 1 Aeq. Ammoniak; denn es ist:

	gefunden:	$CdBr+NH^3$:
Kadmium	38,19	36,88
Brom		51,77
Ammoniak	10,66	11,35
		100.

Der gefundene Ueberschufs an Kadmium rührt ohne Zweifel davon her, dafs das Schwefelmetall etwas freien Schwefel enthielt.

1,33 Grm. wasserfreies Bromkadmium absorbirten 0,381 Ammoniakgas, und schwollen dadurch zu einem voluminösen weifsen Pulver an, welches doppelt so viel von dem letzteren zu enthalten scheint, als die zuvor beschriebene Verbindung. Denn es ist:

	gefunden:	$CdBr+2NH^3$.
Bromkadmium	77,74	79,61
Ammoniak	22,26	20,39
	100.	100.

Vom Wasser werden diese Verbindungen partiell zersetzt; denn während sich ein Theil auflöst, schlägt sich Kadmiumoxydhydrat nieder.

Digitized by Google

Beim Erhitzen verlieren sie ihr Ammoniak vollständig.

Bromnickel.

Nach Berthemot soll dieses Salz in schmutzigweifsen Nadeln krystallisiren, was jedoch keinesweges der Fall ist. Aus der durch Auflösen von Nickeloxyd in Bromwasserstoffsäure erhaltenen grünen Flüssigkeit krystallisirt es mit derselben *grünen* Farbe, welche den übrigen Nickelsalzen eigen ist. An der Luft zerfliefsen diese Krystalle, und über Schwefelsäure werden sie durch Wasserverlust gelb.

2,68 Grm. verloren, als sie einer Temperatur von 200° ausgesetzt wurden, nach und nach 0,54 = 20,15 Proc. Wasser. Diefs macht 3 At. aus; denn nach der Formel NiBr+3H erhält man:

Bromnickel	79,97
Wasser	20,03
	100.

Das wasserfreie Salz stellt eine gelbbraune nicht geschmolzene Masse dar.

Bemerkenswerth ist, dafs dieses Salz mit Bromkalium kein Doppelsalz bildet; denn als beide in dem Verhältnifs gleicher Atomgewichte zusammen aufgelöst und verdunstet wurden, schofs jedes für sich an.

Erwärmt man eine concentrirte Auflösung von Bromnickel mit einem Ueberschufs von Ammoniak, so setzt sich aus der blauen Flüssigkeit beim Erkalten Bromnikkel-Ammoniak in Gestalt eines hellblauen krystallinischen Pulvers ab.

Die Analyse dieser Verbindung wurde durch Erhitzen mit Kalilauge ausgeführt. Aus 1,219 ergaben sich 1,178 Salmiak, welche 0,37731 Ammoniak entsprechen,

Digitized by Google

und 0,3 Nickeloxyd, welche = 0,2361 Nickel sind. Hieraus würde folgen, dafs die untersuchte Verbindung 1 At. Bromnickel gegen 3 Aeq. Ammoniak enthält. Denn es ist:

	gefunden.	$NiBr+3NH^3$.
Nickel	19,37	18,56
Brom		49,13
Ammoniak	30,95	32,31
		100.

1,097 wasserfreies Bromnickel absorbirten 0,487 Ammoniakgas, indem sie sich in ein schwach violettes Pulver verwandelten. Es scheint dieſs dieselbe Verbindung, wie die eben beschriebene, zu seyn; denn nach dem Versuche besteht sie aus:

Bromnickel	69,26
Ammoniak	30,74
	100.

Von wenig Wasser wird das Bromnickel-Ammoniak mit blauer Farbe aufgelöst, durch einen gröfseren Zusatz schlägt sich indessen Nickeloxydhydrat nieder, wiewohl die Flüssigkeit noch immer schwach blau erscheint.

Beim Erhitzen entweicht das Ammoniak.

Bromkobalt.

Es ist zerfliefslich, und liefert über Schwefelsäure rothe Krystalle, welche bald undurchsichtig werden, und beim Erhitzen das wasserfreie Salz mit bläulichgrüner Farbe hinterlassen, die an der Luft jedoch sehr bald wieder in Roth übergeht.

Vermischt man eine concentrirte Auflösung dieses Salzes mit einem Ueberschufs von Ammoniak, so erhält man eine blaue flockige, in Ammoniak ganz unlösliche Substanz, und eine rothe Auflösung. Beide verändern sich indessen an der Luft äufserst schnell; erstere wird grün, letztere braun. Wird diese Auflösung gelinde verdampft

Digitized by Google

dampft (Alkohol schlägt fast nichts daraus nieder), so trübt sie sich; es scheidet sich braunes Oxydhydrat aus, und das Filtrat trocknet beim Stehen über Schwefelsäure zu einer braunen Masse ein, welche mit Krystallen von Bromammonium gemengt ist. Diese wurden durch Waschen mit Weingeist davon getrennt, der Rest filtrirt, wobei wiederum Kobaltoxyd zurückblieb, und zu der concentrirten Flüssigkeit Alkohol gesetzt, wodurch sich ein braunes ammoniakhaltiges Pulver abschied.

Wiederholte Versuche, ein Bromkobalt-Ammoniak in reinem Zustande darzustellen, gaben kein besseres Resultat; nur in einem Fall erhielt ich aus der ammoniakalischen Flüssigkeit zuletzt eine geringe Menge rother Krystalle, in Form von quadratischen Tafeln. Sie löseten sich in Wasser mit schön rother Farbe auf, aber nach dem Kochen trübte sich diese Auflösung sehr bald, es fiel braunes Kobaltoxyd nieder, und Ammoniak wurde frei. Kali fällte die Auflösung nicht, aber beim Kochen fand die Zersetzung in gleicher Art statt. Silbersalze zeigten die Gegenwart von Brom an. In der Hitze wurde Ammoniak frei und Bromammonium gebildet, und während Brom entwich, bleibt grünes Bromür zurück.

Unstreitig sind diese Krystalle Kobaltbromid-Ammoniak; die entsprechende Verbindung des Bromürs (CoBr) scheint dagegen durch Oxydation sehr schnell in jene überzugehen.

Das durch Alkohol gefällte braune Salz löst sich in Wasser zu einer dunkelgefärbten Flüssigkeit auf. Einige Versuche, welche ich damit angestellt habe, lassen glauben, dafs es ein basisches Salz sey, d. h. eine Verbindung von Kobaltbromid ($\dot{C}oBr^3$) mit Kobaltoxyd ($\dot{\dot{C}}o$), Ammoniak und Wasser; doch geht aus der Analyse hervor, dafs es ohne Zweifel ein Gemenge war. Ich fand nämlich darin 22,67 Proc. Kobalt, 37,75 Proc. Brom und 20,39 Proc. Ammoniak. Berechnet man aus dem Brom den Gehalt an Bromid, nimmt das übrige Kobalt als

Digitized by Google

Oxyd an und das Fehlende als Wasser, so gelangt man so ziemlich zu dem Ausdruck $2\dot{C}oBr^3 + 3\ddot{C}o + 15\dot{N}H^3 + 20\dot{H}$, wonach 23,17 Kobalt, 36,86 Brom, 20,19 Ammoniak, 5,65 Sauerstoff und 14,13 Wasser vorhanden seyn sollten.

0,782 wasserfreies Kobaltbromür absorbirten 0,355 Ammoniakgas, und verwandelten sich hierbei in ein rothes, nach längerer Zeit sich bräunendes Pulver, worin 1 At. des Bromürs mit 3 Aeq. Ammoniak verbunden ist; denn es giebt:

	der Versuch.	die Formel $CoBr + 3NH^3$.
Kobaltbromür	68,8	67,7
Ammoniak	31,2	32,3
	100.	100.

Vom Wasser wird es augenblicklich zersetzt in ein grünes flockiges, aber selbst nach dem Auswaschen bromhaltiges Kobaltoxyd und eine hellbraune ammoniakalische Flüssigkeit. Diese letztere gab, als man sie über Schwefelsäure langsam verdunsten liefs, eine unkrystallinische braune Masse, die von Wasser mit rothbrauner Farbe und Hinterlassung von braunem Oxyd aufgelöst wurde.

Beim Erhitzen verliert es das Ammoniak.

Bromblei.

Dieses Salz verbindet sich nicht mit Ammoniak.

Kupferbromid.

Aus der grünen Auflösung von Kupferoxyd in Bromwasserstoffsäure krystallisirt das Bromid über Schwefelsäure in schwarzen glänzenden Krystallen, welche viel Aehnlichkeit mit denen des Jods haben. Diese Krystalle sind das wasserfreie Salz. Beim Erhitzen verlieren sie sehr leicht Brom und verwandeln sich in weifses Bromür, und zwar wurden in einem Versuche 63,2 Proc.

Digitized by Google

(des Bromids) von letzterem erhalten (100 $CuBr$=64,4 $CuBr$).

Die concentrirte Auflösung von Kupferbromid wurde mit Ammoniak übersättigt und alsdann mit Alkohol vermischt, wodurch sich kleine dunkelgrüne Krystalle von Kupferbromid-Ammoniak niederschlugen.

Aus 1,478 wurden 0,922 Salmiak, =0,29531 Ammoniak, und 0,436 Kupferoxyd =0,34804 Kupfer erhalten, wonach sich 2 At. Kupferbromid mit 3 Aeq. Ammoniak verbunden haben. Denn es ist:

	gefunden.	$2CuBr+3NH^3$.
Kupfer	23,55	23,33
Brom		57,70
Ammoniak	19,98	18,97
		100.

1,108 wasserfreies Kupferbromid erhitzten sich in trocknem Ammoniakgas von selbst, und schwollen zu einem voluminösen blauen Pulver an, wobei, als das Gewicht sich nicht weiter veränderte, 0,452 Ammoniak absorbirt waren. Diefs beträgt 5 Aeq. Ammoniak gegen 2 At. Kupferbromid. Denn es ist:

	gefunden:	$2CuBr+5NH^3$.
Kupferbromid	71,02	71,93
Ammoniak	28,98	28,07
	100.	100.

Um doppelt so viel Ammoniak als die auf nassem Wege entstehende Verbindung zu enthalten, $=CuBr3NH^3$, müfsten es 32 Proc. Ammoniak seyn.

Diese beiden Ammoniakverbindungen lösen sich in wenig Wasser vollständig und mit gesättigt blauer Farbe; durch eine gröfsere Menge trübt sich die Auflösung, indem Kupferoxydhydrat sich abscheidet, welches beim Erhitzen des Ganzen schwarz wird.

In der Hitze entwickeln sie Ammoniak, und bil-

Digitized by Google

den gleichzeitig etwas Bromwasserstoff-Ammoniak, während ein mit Kupfer gemengtes Kupferbromid zurückbleibt.

Bromsilber.

Dieses Salz scheint sich nicht mit Ammoniak zu verbinden.

Erhitzt man es im frisch gefällten, noch feuchtem Zustande mit Ammoniak, so löst es sich, wiewohl immer nur schwer und in geringer Menge, darin auf, und fällt während des Erkaltens in Gestalt flimmernder Blättchen nieder, welche kein Ammoniak enthalten und beim Schmelzen ihr Gewicht nicht ändern.

Auch in trocknem Ammoniakgase blieb es unverändert.

Bromquecksilber.

a) Bromür.

Uebergiefst man Quecksilberbromür mit Ammoniak, so schwärzt es sich sogleich. Anwendung der Wärme wurde dabei vermieden, und die schwarze Ammoniakverbindung mit ammoniakhaltigem Wasser ausgesüfst. Nach dem Trocknen über gebranntem Kalk erschien sie grau, und enthielt, wie auch eine Analyse zeigte, sehr viel metallisches Quecksilber, weshalb ihre Zusammensetzung sich nicht bestimmen liefs. Beim Erhitzen entwickelte sie Ammoniak, und bildete ein Sublimat, bestehend aus metallischem Quecksilber, aus Bromür und Bromid.

In trocknem Ammoniakgas erhitzt sich Quecksilberbromür etwas, und bildet eine schwarze Verbindung. In einem Versuche hatten 1,448 des Bromürs 0,055, in einem zweiten 1,943 des ersteren 0,07 Ammoniak aufgenommen. Hiernach haben sich 2 At. des Bromürs mit 1 Aeq. Ammoniak verbunden. Denn es ist:

Digitized by Google

	gefunden.		$2HyBr+NH^3$:
	1.	2.	
Quecksilberbromür	96,34	96,53	97,04
Ammoniak	3,66	3,47	2,96
	100.	100.	100.

Bei gelindem Erhitzen verliert diese Verbindung das Ammoniak, und wird wieder weifs.

b) Bromid.

Die Wirkung des flüssigen Ammoniaks auf Quecksilberbromid ist nach Mitscherlich [1]) ganz gleich der auf das Chlorid.

Nach den Versuchen von H. Rose [2]) absorbirt das Bromid 1 einfaches Atom Ammoniakgas, wonach 100 Theile des ersteren 4,78 Theile aufnehmen müssen. Indessen ist es, wie der genannte Chemiker schon bemerkt, sehr schwer, diese Verbindung mit Ammoniak gesättigt zu erhalten. Da in der Kälte keine Absorption stattfindet, so mufs man das Bromid erhitzen, wobei es schmilzt, und durch den Strom des Ammoniaks theilweise verflüchtigt wird. Auch in meinen Versuchen war etwa nur $\frac{2}{3}$ des Ammoniaks aufgenommen worden, was aber wohl nur scheinbar ist, da die Gewichtszunahme durch den verflüchtigten Antheil gewissermafsen compensirt war.

Uebergiefst man das so erhaltene Quecksilberbromid-Ammoniak mit Wasser, so wird es gelb, wobei sich Bromammonium auflöst. Behandelt man jenes Pulver nach dem Auswaschen mit Kalilauge, so entwickelt es kein Ammoniak, was indessen durch Zusatz von Schwefelkalium in bedeutendem Grade der Fall ist. Es ist wahrscheinlich die auf nassem Wege entstehende Amidverbindung.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXIX S. 408.

2) Ebendaselbst, Bd. XX S. 160.

Digitized by Google

Basisches Quecksilberbromid.

Diese Verbindung wird gewöhnlich als ein gelbes krystallinisches Pulver beschrieben, was indessen nur von einem unreinen, mit Oxyd gemengten Präparat zu gelten scheint.

Vermischt man eine Auflösung von Quecksilberbromid mit kohlensaurem Natron, so fällt unter schwacher Kohlensäure-Entwicklung ein dem basischen Chloride in der Farbe (dunkel kermesbraun) völlig gleiches Pulver nieder. Dasselbe ist in Chlorwasserstoffsäure leicht löslich; Salpetersäure verwandelt es in eine weifse Masse, welche das neutrale Bromid ist, und sich in Wasser vollständig auflöst. In Alkohol ist es nicht auflöslich, wie Löwig angegeben hat, wenn es nämlich frei von Quecksilberbromid ist. Von einer kochenden Kaliauflösung wird es im Ansehen nicht verändert.

In höherer Temperatur verflüchtigt es sich, wobei Sauerstoffgas entweicht und ein Sublimat erhalten wird, welches aus Quecksilberbromid und Metall besteht.

In zwei Versuchen wurden 80,8 und 79,29 Proc. Quecksilber gefunden, woraus hervorgeht, dafs diese Verbindung, ganz analog der Chlorverbindung, aus 1 Atom Bromid und 3 At. Oxyd zusammengesetzt ist. Denn der Ausdruck $HyBr + 3Hy$ erfordert:

Quecksilber	79,84
Brom	15,43
Sauerstoff	4,73
	100.

Die nachfolgende Tabelle giebt eine Uebersicht der wichtigsten Chlor-, Brom- und Jodmetalle, das Verhältnifs betreffend, in welchem sie sich mit Wasser oder Ammoniak verbinden. In Bezug auf die letzteren bedeutet *a* die Verbindung, welche auf nassem Wege, *b* diejenige, welche auf trocknem Wege entsteht. Für die Chlorüre sind insbesondere die Angaben von H. Rose (diese Annalen, Bd. XX S. 150 benutzt.

Digitized by Google

$Ba\,Cl + 2\dot{H}$	$Ba\,Br + 2\dot{H}$	
bilden keine Verbindung mit $\dot{N}H^3$		
$Sr\,Cl + 6\dot{H}$	$Sr\,Br + 6\dot{H}$	
$Sr\,Cl + 4\dot{N}H^3$ (*b*)	$4\,Sr\,Br + \dot{N}H^3$ (*b*)	
$Ca\,Cl + 4\dot{N}H^3$ (*b*)	$Ca\,Br + 3\dot{N}H^3$ (*b*)	
$Mg\,Cl + 5\dot{H}$	$Mg\,Br + 6\dot{H}$	
$2\,Zn\,Cl + \dot{N}H^3$ (*b*) Persoz.	$Zn\,Br + \dot{N}N^3$ (*a*)	$Zn\,J + 2\dot{N}H^3$ (*a*)
		$Zn\,J + 3\dot{N}H^3$ (*b*)
$Ni\,Cl + 8\dot{H}$ (?)	$Ni\,Br + 3\dot{H}$	
$Ni\,Cl + 3\dot{N}H^3$ (*b*)	$Ni\,Br + 3\dot{N}H^3$ (*a. b*)	$Ni\,J + 3\dot{N}H^3$ (*a*)
		$Ni\,J + 2\dot{N}H^3$ (*b*)
$Co\,Cl + 2\dot{N}H^3$ (*b*)	$Co\,Br + 3\dot{N}H^3$ (*b*)	$Co\,J + 2\dot{N}H^3$ (*a*)
		$Co\,J + 3\dot{N}H^3$ (*b*)
	$Cd\,Br + 4\dot{H}$	
	$Cd\,Br + \dot{N}H^3$ (*a*)	$Cd\,J + \dot{N}H^3$ (*a*)
	$Cd\,Br + 2\dot{N}H^3$ (*b*)	$Cd\,J + 3\dot{N}H^3$ (*b*)

Digitized by Google

$2Pb\,Cl + 3NH^3$ (*b*)

$Cu\,Cl + 3NH^3$ (*b*)

$2Ag\,Cl + 3NH^3$ (*b*)
$2Hy\,Cl + NH^3$ (*b*)
$2Hy\,Cl + NH^3$ (*b*)

$Hy\,Cl + 3\dot{H}y$

$Pb\,Br$ absorb. kein NH^3

$2CuBr + 3NH^3$ (*a*)
$2CuBr + 5NH^3$ (*b*)

$Ag\,Br$ absorb. kein NH^3
$2HyBr + NH^3$ (*b*)
$2HyBr + NH^3$ (*b*)

$HyBr + 3\dot{H}y$

$Pb\,J + NH^3$ (*b*)
$Bi\,J + NH^3$ (*b*)
$Sn\,J + 2NH^3$ (*b*)
$CuJ + 2NH^3 + \dot{H}$ (*a*)

$2Ag\,J + NH^3$ (*b*)

$HyJ + NH^3$ (*b*)
$2HyJ + NH^3$ (*a*)

Digitized by Google

Bemerkung, die Darstellung der Bromwasserstoffsäure betreffend.

Unstreitig besteht die zweckmäfsigste Methode ihrer Darstellung darin, Brom mit Wasser zu übergiefsen, und durch diefs Gemenge einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu leiten, dessen Ueberschufs durch gelindes Erwärmen leicht entfernt wird.

Bei dieser Gelegenheit beobachtet man indessen die Bildung einer ansehnlichen Menge von Schwefelsäure, welche es nöthig macht, die Säure der Destillation zu unterwerfen, um sie davon zu befreien.

Diese Thatsache ist, so viel mir bekannt, bisher noch nicht bemerkt worden; bei Anwendung von Jod erfolgt die Bildung von Schwefelsäure nur in sehr geringem Maafse, und erst beim Erhitzen des Ganzen [1])

Einem Versuch zufolge, in welchem eine Portion Bromwasserstoffsäure durch salpetersauren Baryt und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wurde, hatten sich auf 100 Th. Bromwasserstoff 11,5 Th. Schwefelsäure gebildet.

VI. *Untersuchungen über einige anomale und normale galvanische Erscheinungen; von F. C. Henrici.*

Die Anhänger der Contacttheorie des Galvanismus können ihren wissenschaftlichen Gegnern, den Vertheidigern der chemischen Theorie, in der That nur dankbar dafür seyn, dafs diese sich immer aufs Neue bemühen, Thatsachen aufzufinden, die für ihre Ansichten als Beweise möchten gelten können. Die Wissenschaft kann durch solche Bestrebungen jedenfalls nur gewinnen. Kein

1) Vergl. die Versuche von H. Rose in dies. Annal. Bd. XXXXVII S. 161.

Digitized by Google

Physiker aber ist in dieser Beziehung in der neuesten Zeit so fruchtbar gewesen, als Hr. Faraday, welcher die Anhänger der Contacttheorie mit (vermeintlichen) Beweisen gegen ihre Lehre wahrhaft überschüttet hat. Ohne Zweifel würden Faraday's Untersuchungen eine wesentlich andere Gestalt erhalten haben, wenn derselbe mit dem bekannt gewesen wäre, was in neuerer Zeit in Beziehung auf die in Rede stehende Streitfrage von deutschen Physikern geleistet worden ist. Indessen kommen unter den von Faraday bekannt gemachten Thatsachen doch manche von so auffallendem Charakter vor, dafs zu ihrer gründlichen Aufklärung eine weitere experimentelle Untersuchung derselben unumgänglich erscheint. Ich habe mich hierdurch veranlafst gefunden, einige dieser Erscheinungen mit Sorgfalt im Detail zu untersuchen, und glaube durch meine Versuche zum richtigen Verständnifs derselben gelangt zu seyn. Indem ich es unternehme im Folgenden über die Ergebnisse meiner Versuche Bericht zu geben, werde ich mich jedoch nicht auf eine Discussion von Faraday's Beweisführung beschränken, sondern auch Anderes, das mir dazu geeignet scheint, in meine Mittheilung aufnehmen.

I. Versuche mit Schwefelkaliumlösung.

Das zu meinen Versuchen benutzte Schwefelkalium hat mein verehrter Freund, Hr. Prof. Wöhler in Göttingen, durch Zusammenschmelzen von Schwefel und kohlensaurem Kali für mich bereiten zu lassen die Güte gehabt. Die concentrirte tiefrothe Lösung desselben zeigte im Allgemeinen das von Faraday [1]) beschriebene Verhalten. Wenn ein Eisendraht und ein Platindraht (die von mir gebrauchten waren etwa 1 Millimeter dick), welche beide nach vorgängiger sorgfältiger Reinigung durch den Multiplicator mit einander verbunden worden, in die Lösung gleichzeitig eingesenkt werden, so erfolgt eine

1) Diese Annalen, Bd. LII S. 163.

Digitized by Google

meistens nicht bedeutende Ausweichung der Magnetnadel, welche sehr bald auf eine sehr geringe Gröfse herabsinkt, und aufserdem das Besondere hat, dafs sie einen dem Contact von Platin und Eisen widersprechenden galvanichen Strom zu erkennen giebt. Da die Kette für schwache thermo-elektrische Ströme höchst durchgänglich ist, so kann die grofse Schwäche ihrer Wirkung offenbar nicht von Leitungshindernissen herrühren. Ich mufs hier jedoch sogleich hervorheben, dafs in keinem meiner sehr zahlreichen Versuche die Ablenkung der Multiplicatornadel *völlig* verschwand, sondern stets eine zwar kleine, aber doch vollkommen deutliche Gröfse als Minimum behielt. Dieses Minimum betrug beinahe einen Grad. Es ergiebt sich hieraus sofort, dafs Faraday die in Rede stehende Kette mit Unrecht eine unthätige genannt hat. Sie ist in der That eine wahrhaft wirksame, wenn auch freilich ihre Wirksamkeit äufserst geringfügig ist. Bei Versuchen über sehr schwache galvanische Wirkungen kommt offenbar die Empfindlichkeit des angewandten Multiplicators [1]) vor Allem in Betracht; wenn der eine keine Spur von Ablenkung mehr erkennen läfst, wird oft ein anderer empfindlicherer noch

1) Diese Empfindlichkeit ist bekanntlich eine sehr relative und keineswegs der Zahl der Drahtwindungen des Multiplicators proportional; denn auch abgesehen von der mit dieser zunehmenden Entfernung der aus allen parallelen Kräften resultirenden Mittelkraft von den beiden Magnetnadeln, kommt dabei bekanntlich das Verhältnifs des Leitungswiderstandes des Multiplicators zu dem Widerstande, welcher in jedem besonderen Falle in den übrigen Theilen des galvanischen Bogens vorhanden ist, ganz besonders in Betracht. Von vorzüglicher Wichtigkeit in der fraglichen Beziehung ist es aber offenbar, dafs das System der beiden Nadeln bei kräftiger Magnetisirung derselben möglichst astatisch sey, und dafs die Drahtwindungen in der Nähe der Doppelnadel möglichst concentrirt seyen. Diese Bedingungen sind bei meinem Multiplicator gehörig berücksichtigt worden, und davon wird es herrühren, dafs derselbe bei einer Zahl von noch nicht voll 900 Windungen doch schon eine für die meisten Zwecke hinreichende Empfindlichkeit besitzt.

Digitized by Google

eine solche von merklicher Gröfse wahrnehmen lassen, und man darf daher fast in keinem Falle von dem Ausbleiben einer Ablenkung auf die absolute Abwesenheit eines elektrischen Stromes schliefsen. Das wirkliche Vorhandenseyn eines solchen in der fraglichen Platin-Eisen-Kette habe ich, abgesehen von der in allen Fällen wahrgenommenen Ablenkung der Multiplicatornadel, sogar an seinen polarisirenden Wirkungen erkennen können. Als ich nämlich den Platindraht der bis dahin geschlossenen Kette unmittelbar nach deren Oeffnung mit einem andern in der Lösung befindlichen Platindrahte, von dessen Homogenität mit dem ersteren ich vor der Schliefsung der Kette mich überzeugt hatte, durch den Multiplicator verband, erfolgte eine Ablenkung der Nadel in solcher Richtung, dafs sie nur aus einer stattgehabten Polarisirung des Platindrahts der Kette entsprungen seyn konnte. Ein gleiches Verhalten zeigte der Eisendraht der Kette, als dieser auf die angegebene Weise mit einem andern in der Lösung befindlichen homogenen Eisendrahte durch den Multiplicator verbunden wurde. Wenn ferner die geschlossene Kette blofs auf eine Zeit lang geöffnet wurde, so fand sich bei der darauf folgenden neuen Schliefsung derselben die Ablenkung der Nadel stets (in Folge der durch die Oeffnung verminderten Polarisation) vergröfsert, kam dann aber bald wieder auf ihr Minimum zurück. Dieses Minimum konnte temporär dadurch vernichtet werden, dafs ein aus einer fremden Elektricitätsquelle abstammender schwacher galvanischer Strom eine kurze Zeit lang in *gleicher* Richtung mit dem vorhandenen Strome durch die Kette geleitet wurde; dieser fremde Strom mufste natürlicherweise an den Drähten der Kette eine Vergröfserung der Polarisation bewirken, welche sich sodann bei der directen Schliefsung der Kette durch den Multiplicator durch eine Vernichtung der ursprünglichen Ablenkung zu erkennen gab. Es hatte diesem nach auch nicht die geringste

Digitized by Google

Schwierigkeit, die ursprüngliche Ablenkung vermittelst eines temporär durch die Kette geleiteten stärkeren fremden Stromes in eine ansehnliche entgegengesetzte zu verwandeln; immer aber kehrte nach kurzer Zeit das Minimum der durch die Kette selbst hervorgerufenen Ablenkung zurück.

Nach diesem Allen kann ich hinsichtlich der wahrhaften Wirksamkeit (Thätigkeit) einer mit Schwefelkaliumlösung zusammengesetzten Platin-Eisen-Kette nicht dem mindesten Zweifel Raum geben. Gewifs ist jedoch, dafs die Wirkung dieser Kette äufserst gering ist, und dafs sie obendrein in einem der Contactwirkung zwischen Platin und Eisen widersprechenden Sinne stattfindet, indem der vorhandene Strom vom Eisen durch den Multiplicator zum Platin übergeht. Dieses letztere ist nun der wesentliche Punkt in der Sache, um dessen unzweideutige Erklärung es sich vorzugsweise handelt.

Bekanntlich erklärt Faraday die Entstehung des fraglichen Stromes aus der chemischen Action, welche zwischen einer am Eisendrahte als vorhanden angenommenen Oxydschicht und der Schwefelkaliumlösung stattfinden, und mit deren Erschöpfung denn auch der durch sie erzeugte galvanische Strom verschwinden soll. Aber abgesehen von der Willkührlichkeit, welche in der Annahme einer merklichen Oxydbildung an einem mit der äufsersten Sorgfalt gereinigten, glänzenden Eisendrahte innerhalb weniger Secunden in trockner Zimmerluft liegt, ist diese Erklärung schon deshalb unstatthaft, weil die von Faraday behauptete Erlöschung des galvanischen Stromes in der That, wie ich im Vorigen dargethan habe, gar nicht eintritt. Es mufs daher für diesen nothwendig eine andere Entstehungsursache, als die von Faraday angegebene, vorhanden seyn. Die folgenden Thatsachen führen zu einer näheren Aufklärung hierüber:

1) Neben einem in Schwefelkaliumlösung gestellten Platindraht wurde ein zweiter (nach vorgängiger Verbin-

Digitized by Google

dung beider mit dem Multiplicator) in die Lösung eingesenkt; es erfolgte eine Ablenkung der Multiplicatornadel, welche durch ihre Richtung eine negative Erregung des zuerst eingetauchten Drahtes anzeigte [1]).

2) Diese Ablenkung der Multiplicatornadel war ungleich gröfser, als ein Platindraht auf einen Augenblick in die Lösung gestellt, dann herausgenommen, in reinem Wasser behutsam abgespült, und hierauf gleichzeitig mit

1) Diese Aussage gründet sich auf die aus früheren Versuchsergebnissen von mir abgeleitete Folgerung, dafs der bei der ungleichzeitigen Einsenkung zweier homogenen Metallstücke in eine Flüssigkeit zum Vorschein kommende galvanische Strom durch die überwiegende Contactwirkung zwischen dem zuerst eingesenkten Metalle und der Flüssigkeit erzeugt werde, indem die Entwicklung der fraglichen Contactwirkung eine gewisse Zeit erfordere, und daher an dem zuletzt eingesenkten Metalle im ersten Augenblick seiner Eintauchung noch nicht vorhanden seyn könne. (S. meine Schrift über d. Elektr. d. galv. Kette, S. 197.) So naturgemäfs diese Folgerung auch zu seyn scheint, so habe ich es doch nicht für überflüssig gehalten, dieselbe, eben auf Veranlassung der vorliegenden Untersuchung, durch eine neue Reihe von Versuchen zu prüfen. Diese Versuche wurden angestellt mit Lösungen von schwefelsaurem Kupfer und Eisen, Eisenchlorid, Kupferchlorid, salpetersaurem Quecksilber, Aetzammoniak, Jodkalium, mit dil. Schwefelsäure etc. In allen Fällen erfolgte bei der ungleichzeitigen Einsenkung zweier Platindrähte in diese Flüssigkeiten eine solche Ablenkung der Multiplicatornadel, wie sie nach dem in Rede stehenden Grundsatze zu erwarten war. Da es jedenfalls wahrscheinlich war, dafs die Entwicklung der fraglichen Contactwirkung von dem Acte der Benetzung der Metalldrähte durch die Flüssigkeit abhängig sey, so habe ich eine solche durch die oben im Texte unter 3. angegebenen Mittel bei einem der beiden Platindrähte zu verhindern gesucht, und dann bei einer gleichzeitigen Einsenkung beider Drähte, ungeachtet des eingeschalteten Leitungswiderstandes, dasselbe Resultat, als bei einer ungleichzeitigen Einsenkung zweier reinen Drähte erhalten. Den in Rede stehenden Grundsatz darf ich hiernach für erwiesen halten. Derselbe ist sogar, nach meinen früheren Versuchen, auch beim Hinzukommen einer chemischen Action in den Fällen noch anwendbar, wo ein gegebenes Metall durch die Flüssigkeit einfach oxydirt etc. wird; nur ist dann die Art der elektrischen Erregung bei verschiedenen Metallen, je nach der speciellen Beschaffenheit der chemischen Action, verschieden.

Digitized by Google

einem reinen Platindrahte in schwach schwefelsaures Wasser eingesenkt wurde. Da diese Flüssigkeit eine positiv erregende Wirkung auf Platin ausübt, welche jedoch bei einer ungleichzeitigen Einsenkung zweier wohl gereinigter Platindrähte in dieselbe nur eine geringe Ablenkung der Nadel zu erzeugen vermag, so zeigt die bei dem vorliegenden Versuche erfolgte heftige Ausweichung der Nadel ebenfalls eine kräftige negative Erregung des von der Schwefelkaliumlösung benetzt gewesenen Drahtes an.

3) Als zwei Platindrähte, von denen der eine durch sanftes Reiben zwischen befetteten Fingern mit einer sehr dünnen Fetthaut überzogen worden, gleichzeitig in die Schwefelkaliumlösung eingesenkt wurden, erfolgte eine Ablenkung der Multiplicatornadel, welche wiederum einen von dem reinen Platindrahte in die Flüssigkeit übergehenden Strom anzeigte. Ein noch besseres Mittel, den Contact der Flüssigkeit mit dem einen Drahte (wenigstens auf kurze Zeit) zu verhindern, entdeckte ich darin, dafs ich diesen Draht mit käuflichem Terpenthinöl (welches mit rectificirtem füglich noch versetzt werden kann) benetzte und dieses verdunsten liefs, wodurch sich ein zarter harziger Ueberzug auf dem Drahte bildete, welcher dessen Leitvermögen so wenig verminderte, dafs die gleichzeitige Einsenkung desselben mit einem reinen Platindrahte eine Ablenkung der Nadel von nicht weniger als 50° in der bereits bezeichneten Richtung hervorbrachte.

4) Als von zwei in der Lösung befindlichen Platindrähten der eine herausgenommen, in scharfer Ofenwärme getrocknet und dann wieder eingesenkt wurde, trat eine Ablenkung der Nadel ein, welche eine Vernichtung (oder wenigstens eine bedeutende Verminderung) der negativ erregenden Wirkung der Lösung auf den letzten Draht in Folge der Austrocknung zu erkennen gab.

5) Eisendrähte zeigten im Allgemeinen dasselbe Ver-

Digitized by Google

halten, wie Platindrähte, als mit denselben auf die angegebene Weise verfahren wurde; jedoch war zu bemerken, dafs die elektromotorische Wirkung zwischen denselben und der Schwefelkaliumlösung sich langsamer entwickelte. Hiernach war zu vermuthen, dafs ein dem Contact zwischen Eisen und Platin entsprechender Strom würde dadurch sichtbar gemacht werden können, dafs der Eisendraht einige Zeit vor dem Platindrahte in die Lösung eingesenkt würde. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung; es zeigte sich in der That unter den angegebenen Umständen bei der Einsenkung des Platindrahts zuerst ein normaler Strom, welcher aber sehr bald in den anomalen überging.

6) Da sich aus den vorigen Versuchsergebnissen eine auffallende Wirkung der Schwefelkaliumlösung auf die Metalldrähte mit Evidenz ergab, so versuchte ich, diese Wirkung durch das einfache unter 3. angegebene Mittel eines feinen Terpenthinüberzuges an *beiden* Drähten (dem Platin- und dem Eisendrahte) zu eliminiren. Der Erfolg war vollständig; ich erhielt bei gleichzeitiger Einsenkung der so vorbereiteten Drähte eine normale Ausweichung der Multiplicatornadel von gegen 70°, und die Nadel erhielt sich längere Zeit in normaler Ablenkung.

Die hier mitgetheilten Thatsachen geben unzweideutig zu erkennen, dafs sowohl Platin als Eisen durch eine Berührung mit Schwefelkaliumlösung eine negativ elektrische Erregung von namhafter Gröfse erleidet. Diese elektromotorische Wirkung der genannten Lösung ist aber, wenn man die chemische Zusammensetzung derselben in's Auge fafst, höchst auffallend. Das auf die angegebene Weise bereitete Schwefelkalium ist nämlich ein Fünffach-Schwefelkalium (d. h. eine Verbindung von 1 At. Kalium mit 5 At. Schwefel), und also in seinem allgemeinen chemischen Charakter einer kräftigeren Sauerstoffsäure analog. Dasselbe müfste daher, aller Analogie nach, bei einer Berührung mit Platin und allen nicht chemisch von ihm

Digitized by Google

ihm afficirten Metallen eine kräftige positive Erregung an denselben hervorbringen. Noch auffallender wird dieses Verhalten dadurch, dafs die Lösung des Einfach-Schwefelkaliums eine elektromotorische Wirkung völlig gleicher Art auf die genannten Metalle bei einer Berührung mit denselben erkennen läfst. Die chemische Zusammensetzung des Einfach-Schwefelkaliums ist nun in der That von der Art, dafs man von der Lösung desselben eine mäfsige negative Erregung der fraglichen Metalle im Voraus erwarten darf. Es fragt sich daher, ob sich aus der muthmafslichen Stärke derselben die in Rede stehenden galvanischen Erscheinungen befriedigend erklären lassen? Diefs ist indessen offenbar nicht der Fall. Denn die Differenz unter den elektromotorischen Wirkungen der Einfach-Schwefelkaliumlösung einerseits mit Eisen und andererseits mit Platin müfste alsdann die elektromotorische Differenz zwischen Eisen und Platin übertreffen, und das ist nach aller Analogie durchaus unwahrscheinlich. Ein dem Einfach-Schwefelkalium in chemischer Beziehung ganz analoger Körper ist, z. B. das Jodkalium. Die Lösung desselben wirkt zwar allerdings negativ erregend auf Platin, zeigt aber in dieser Wirkung bei weitem nicht eine solche Stärke, wie die Schwefelkaliumlösung, indem die ungleichzeitige Einsenkung zweier Platindrähte in dieselbe nur eine sehr geringe, in ihrer Richtung übrigens der an dem zuerst eingetauchten Drahte vorhandenen Contactwirkung entsprechende, Ablenkung der Multiplicatornadel hervorbringt. Auch liefern alle von der Jodkaliumlösung nicht angreifbaren Metalle bei ihrer galvanischen Combination mit derselben normal gerichtete (dem Metallcontact entsprechende) Ströme. Wenn nun aber nicht einmal das galvanische Verhalten der Einfach-Schwefelkaliumlösung aus deren allgemeinem chemischen Charakter hergeleitet werden kann, so ist dieses noch viel weniger mit dem der Fünffach-Schwefelkaliumlösung der Fall.

Digitized by Google

Diese Betrachtungen führen unwillkührlich dahin, die Ursache des auffallenden galvanischen Verhaltens der Lösungen verschiedener Arten von Schwefelkalium in deren ausnehmend grofser Zersetzbarkeit zu suchen. Platin- und Eisendrähte, welche längere Zeit in der Fünffach-Schwefelkaliumlösung gestanden haben, findet man mit einer zusammenhängenden Rinde von Schwefel überzogen. Faraday hat diese Wirkung der genannten Metalle auf die Lösung bereits erwähnt, ohne ihr jedoch eine weitere Aufmerksamkeit zu schenken. Ich bin geneigt zu glauben, dafs dieselbe mehr und weniger von allen starren Körpern ausgeübt werde, da eine ähnliche Ablagerung von Schwefel sich auch an den Wänden der Glasgefäfse, welche die Lösung enthalten, einstellt. Bei dieser merkwürdigen Wirkung findet nun jedenfalls eine Wasserzersetzung statt, und wir sehen uns daher auch hier, wie in so vielen anderen Fällen von scheinbar anomalen galvanischen Actionen, an den im Gebiete der galvanischen Erscheinungen eine so überaus wichtige Rolle spielenden *Wasserstoff* gewiesen. Bei der in der Lösung vorgehenden Wasserzersetzung wird, wie man glauben mufs, ein Theil des frei werdenden Wasserstoffs durch die Anziehung der Metalldrähte an diesen zurückgehalten, und übt durch seine innige Berührung mit denselben eine kräftige negativ elektrische Erregung auf sie aus. Die hierin beim Platin und Eisen stattfindende Ungleichheit wird aber nach dem, was in Beziehung auf diesen Gegenstand bereits durch die Erfahrung festgestellt worden, vollkommen hinreichend erscheinen, die an sich nicht sehr grofse Wirkung des Contacts beider Metalle nicht nur aufzuheben, sondern auch noch um die höchst geringe Gröfse, welche der Versuch wahrnehmen läfst, zu übertreffen; und eben dasselbe wird man daher auch von den andern von Faraday, als ein gleiches Verhalten zeigend, angegebenen Metallcombinationen annehmen dürfen. Eine Ungleichheit in der elektromotorischen Wir-

Digitized by Google

kung des in der Schwefelkaliumlösung sich entwickelnden Wasserstoffs auf verschiedene Metalle zeigt sich aber nicht nur in deren relativer Stärke, sondern auch noch in der Geschwindigkeit ihrer Entwicklung. Als ich z. B. von zwei neben einander befestigten Platindrähten zuerst den einen für sich allein in die Lösung eintauchte, ihn dann wieder heraushob und darauf beide gleichzeitig einsenkte, erhielt ich eine Ausweichung von 9°; sie betrug dagegen 52°, als derselbe Versuch mit zwei Eisendrähten ausgeführt wurde, und der erzeugte Strom war im letzten Falle auch von ungleich längerer Dauer. Hieraus erklärt sich nun sehr einfach, warum bei einer gleichzeitigen Einsenkung eines Platindrahts und Eisendrahts in die Schwefelkaliumlösung sogleich der anomale Strom zum Vorschein kommt [1]), und warum derselbe am gröfsten ausfällt, wenn beide Drähte *vor* ihrer Einsenkung mit dem Multiplicator verbunden werden.

Das so eben erläuterte elektromotorische Verhalten des Wasserstoffs mufs in der That in hohem Grade merkwürdig erscheinen. Indessen ist dabei die Verschiedenheit zu berücksichtigen, welche verschiedene Metalle hinsichtlich eines hier ohne Zweifel sehr einflufsreichen Moments, ihres Gasverdichtungsvermögens nämlich, zeigen; und dann ist es doch auch sehr wohl möglich, dafs die Schwefelkaliumlösung auf Eisen und andere diesem ähnlich sich verhaltende positivere Metalle eine höchst geringe chemische Wirkung ausübt, welche dann auf die elektromotorische Wirkung der Lösung schwächend zurückwirken müfste. Diesen Ansichten zufolge müfste sich eine völlig normale Ketteneinwirkung einstellen, wenn man das Platin mit einem negativen, aber nicht metallisch leitenden Körper, welcher also in seinen physischen

1) Ich darf hier jedoch nicht unerwähnt lassen, dafs ich wiederholt bei einer sehr raschen gleichzeitigen Einsenkung der fraglichen Drähte den normalen Strom in einer kleinen Zuckung der Nadel von momentaner Dauer wahrgenommen habe.

Digitized by Google

Eigenschaften sehr von dem Platin abweichen würde, zur Kette verbände. Ein solcher Körper ist die Kohle. Versuche, welche ich mit englischen Griffelstiften und mit Graphitstängelchen aus englischen Bleistiften angestellt habe, haben mir, wie ich erwartete, nur normale, dem Contact des Platins mit dem Graphit entsprechende Ströme geliefert. Diese Ketten erfüllen zugleich (neben anderen längst bekannten) Faraday's Forderung, indem darin von einer chemischen Action offenbar gar keine Rede seyn kann.

Da ich voraussetzen mufs, dafs man für die im Vorigen entwickelten Ansichten eine vollständigere experimentelle Begründung von mir erwarten werde, so will ich jetzt eine Reihe von Versuchsergebnissen anführen, aus denen unzweideutig hervorzugehen mir scheint, sowohl dafs die elektromotorisch überwiegend wirksame Substanz in der Schwefelkaliumlösung dieser Flüssigkeit an sich fremd ist, als auch, dafs dieselbe nichts anderes als Wasserstoff seyn kann.

Das Fünffach-Schwefelkalium enthält stets einfach-schwefelsaures Kali und geht im gelösten Zustande durch fortschreitende Zersetzung immer mehr in solches über. Zwischen den Lösungen von Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali kann daher eine chemische Action auf keine Weise stattfinden; und da aufserdem die neutrale schwefelsaure Kalilösung nach meinen früheren Versuchen keine bemerkliche elektromotorische Wirkung bei ihrer Berührung mit Platin hervorbringt, so mufs, bei einer galvanischen Combination beider Flüssigkeiten unter einander und mit zwei Platindrähten, ein der Wirkung der Schwefelkaliumlösung auf den einen dieser Drähte entsprechender elektrischer Strom zum Vorschein kommen. Ich füllte demnach zwei durch eine poröse Scheidewand getrennte Zellen beziehungsweise mit den genannten beiden Lösungen, und senkte zwei mit dem Multiplicator verbundene Platindrähte in dieselben ein.

Digitized by Google

Der Erfolg war eine äufserst kräftige Ausweichung der Nadel in der erwarteten Richtung und eine dauernde Ablenkung von 29°. Als dieser Versuch mit einer concentrirten Lösung von Einfach-Schwefelkalium wiederholt wurde, erhielt ich eine, die vorige sogar noch ein wenig übertreffende Ablenkung. Zur Vergleichung hiermit wurde nun eine Combination von concentrirter Jodkaliumlösung und schwefelsaurer Kalilösung mit Platindrähten versucht; die Bewegung der Multiplicatornadel bei gleichzeitiger Einsenkung der Drähte war unbedeutend, wodurch es sich also bestätigte, dafs die elektromotorische Action der Jodkaliumlösung auf Platin gegen die gleichartige der Schwefelkaliumlösungen auf dasselbe durchaus zurücktritt, und dafs die letztere nur von etwas Fremdartigem herrühren könne. Damit stimmt denn auch die galvanische Wirkung der Combination von Jodkalium- und Einfach-Schwefelkaliumlösung mit Platindrähten vollkommen überein; ich erhielt dadurch fast ganz dieselbe länger dauernde Ablenkung der Multiplicatornadel, als durch die Combination der letzteren mit schwefelsaurer Kalilösung (29°).

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

VII. *Ueber Bereitung einer das Platin in der Grove'schen Kette ersetzenden Kohle*; *von R. Bunsen.*

Die neue und wichtige Anwendung, welche das Platin durch Grove's schöne Entdeckung gefunden hat, macht es sehr wünschenswerth dieses kostbare Metall durch eine wohlfeilere Substanz ersetzen zu können. Man hat daher schon vor längerer Zeit sowohl den natürlich vorkommenden, als auch den in den Gasretorten sich ab-

Digitized by Google

setzenden Graphit zu diesem Zwecke in Vorschlag gebracht. Allein die Schwierigkeit, welche die ungewöhnliche Festigkeit dieses Stoffes seiner mechanischen Bearbeitung entgegenstellt, noch mehr aber die Unmöglichkeit ihn in Stücken von beliebiger Form und Oberflächenausdehnung herzustellen, sind wenig geeignet gewesen die Erwartungen zu rechtfertigen, zu denen die Wohlfeilheit dieses Materials zu berechtigen schien. Es ist daher auch, so viel ich weifs, dieser Vorschlag niemals allgemeiner in Ausführung gebracht worden. Ich habe mich dagegen durch Versuche überzeugt, dafs diese Schwierigkeiten, welche der allgemeinen Anwendung der Kohle bisher im Wege standen, zu beseitigen sind, indem die Modification des Kohlenstoffs, welche man durch heftiges Glühen kohlenstoffreicher organischer Stoffe erhält, und die in Beziehung auf ihre Leitungsfähigkeit und elektromotorische Kraft selbst das Platin unter Umständen noch an Wirksamkeit übertrifft, in einer Form erhalten werden kann, worin sie sich mit der gröfsten Leichtigkeit bearbeiten und in die für die speciellen Zwecke ihrer Anwendung geeignete Gestalt bringen läfst. Man erhält eine diesen Bedingungen vollkommen genügende Masse durch Glühen eines durchgesiebten Gemenges von *völlig ausgeglühten* Coaks mit ebenfalls fein pulverisirten möglichst backenden Steinkohlen, die man in dem annähernden Verhältnisse von 1 zu 2 mit einander vermischt. Zeigt sich die Masse nach dem Glühen zu zerreiblich und locker, was bei Anwendung weniger fetter Steinkohlen der Fall zu seyn pflegt, so mufs das Verhältnifs der letzteren gegen das des Coaks vermehrt werden. Ist dagegen die Steinkohle überwiegend, so zerklüftet sich die Kohle in einzelne nicht zusammenhängende Stücke. Hat man das richtige Verhältnifs der Gemengtheile für eine Kohlenart einmal ermittelt, so ist ein Mifslingen der Darstellung später nicht mehr zu befürchten. Das Glühen geschieht bei mäfsigem Kohlenfeuer in eisenblecher-

Digitized by Google

nen Formen, welche zehn bis zwölf Operationen aushalten. Uebersteigt der Durchmesser dieser Formen 5 bis 6 Zoll, so gelingt es nur selten eine von Rissen ganz freie Kohle zu erhalten. Dagegen lassen sich ohne Schwierigkeit hohle Cylinder von noch gröfseren Dimensionen darstellen, wenn man eine cylindrische Schachtel in die Form stellt, und den Zwischenraum zwischen der hölzernen und eisernen Wandung mit dem Kohlengemenge ausfüllt.

Die bedeutende Volumenveränderung, welche die Kohle bei dem Glühen erleidet, erlaubt es nicht diese Schachtel durch eine Blechrolle zu ersetzen. Die auf diese Art bereitete Kohlenmasse besitzt zwar schon eine hinlängliche Festigkeit, allein sie gestattet in dieser Form, wegen ihrer grofsen Porosität, noch keine Anwendung. Um ihr die nöthige Dichtigkeit und eine den härteren Gesteinen an Festigkeit kaum nachstehende Beschaffenheit zu ertheilen, tränkt man sie vor dem zweiten Glühen in concentrirte Zuckerlösung, zu der man die schlechtesten Zuckerabfälle benutzen kann, und trocknet sie darauf, bis der Zucker in der Form wieder fest geworden ist. Leitungsfähigkeit und elektromotorische Kraft erlangt die Kohle erst dadurch, dafs man sie in einem mit Kohlenstücken angefüllten, bedeckten, feuerfesten Gefäfse der mehrstündigen Einwirkung einer starken Weifsglühhitze aussetzt, was am leichtesten in einem gewöhnlichen Töpferofen geschieht. Die nach diesen Angaben bereitete Kohle ist vollkommen homogen, wenig porös, nicht im mindesten abfärbend, klingend, von metallischem Ansehen, und so fest, dafs ein sechs Loth schwerer, drei Linien dicker, hohler Cylinder, ohne zu zerbrechen, vier bis sechs Fufs tief auf Holz herabfallen kann [1]). Zur An-

1) Ob die im Handel vorkommenden Kohlen, und namentlich diejenigen, welche Hr. Prof. Poggendorff zu seinen Versuchen von dem Diener des hiesigen chemischen Instituts bezogen hat, die angeführte Beschaffenheit besitzen, weifs ich nicht, da weder auf meine Veran-

Digitized by Google

fertigung von Kohlenplatten bedient man sich am besten kubischer Kohlenstücke, die sich vermittelst einer Holzsäge in Linien dicken Scheiben schneiden und auf einer Sandsteinplatte eben schleifen lassen. Aus einem solchen Kubus, dessen Werth kaum einige Groschen beträgt, erhält man acht bis zehn solcher Scheiben, die, mit amalgamirtem Zink wie in einer Grove'schen Batterie combinirt, in ihrer Wirkung einer Platinmasse gleich kommen, deren Handelspreis fünf und zwanzig bis dreifsig Thaler beträgt. Auf ähnliche Weise lassen sich von zwei 7 Zoll langen massiven Kohlencylindern gegen 100 kreisrunde Scheiben absägen, die mit amalgamirten Zinkplatten und einer Erregerflüssigkeit aus verdünnter Schwefelsäure und saurem chromsauren Kali, das, ohne auf das Zink zu wirken, die Stelle der Salpetersäure in der Kohle vertritt, zu einer Säule aufgebaut, die kräftigsten Wirkungen erzeugt. Die Kohle besitzt in dieser Combination, abgesehen von ihrer gröfseren Wirkung, besonders den Vorzug, dafs sie sich nicht amalgamirt, und dafs man dabei der bei dem Kupfer so lästigen Operation des Abscheuerns überhoben ist, da es hinreicht sie in der Erregerflüssigkeit aufzubewahren, und, nur von Zeit zu Zeit mit derselben auszukochen, um das in den Poren sich absetzende Chromoxyd zu entfernen. Statt der Platten wendet man die Kohlen noch zweckmäfsiger in der Form hohler Cylinder an, die sich ohne Schwierigkeit von solchen Dimensionen anfertigen lassen, dafs ihre Gesammtoberfläche einen Quadratfufs beträgt. Die rohe Bearbeitung dieser Cylinder geschieht, vor ihrem Eintauchen in Zuckerlösung, vermittelst einer Reibe aus Blech; um sie genau cylindrisch und eben zu erhalten, dreht man sie nach dem zweiten Glühen mit der Hand durch Einschleifen in einem mit gezahntem Rande versehenen Blechcylinder von innen und aufsen ab [1]).

lassung, noch unter meinen Auspicien je dergleichen Kohlen in den Handel gekommen sind.)

1) Kohlen von ungefähr 200 Quadratzoll beiderseitiger Oberfläche habe

Digitized by Google

Das Eindringen von Flüssigkeiten bis in diejenigen Theile der Kohle, welche mit Metallen in leitende Verbindung gesetzt werden sollen, vermeidet man dadurch, dafs man diese Theile in Wachs tränkt, welches von der Kohle aufgesogen wird, und ihre Capillarität gegen andere Flüssigkeiten aufhebt, ohne die Leitungsfähigkeit auf eine *bemerkbare* Weise zu schwächen.

Unter allen Apparaten, deren Form für eine Anwendung der Kohle geeignet ist, scheint mir die Taf. III Fig. 4 dargestellte den Vorzug zu verdienen: *aa* ist eine mit Salpetersäure angefüllte Glaszelle, 4 Zoll hoch und von angemessener Weite, *b* ein darin befindlicher hohler Kohlencylinder mit $1\frac{1}{4}$ bis 2 Linien dicker Wandung und $1\frac{3}{4}$ bis 2 Zoll innerem Durchmesser, *c* eine mit verdünnter Schwefelsäure angefüllte poröse Thonzelle, *d* ein in dieser Säure stehender amalgamirte Zinkcylinder, der durch den Zinkstreifen *e* mit der Kohle der nächsten Zelle in Verbindung steht. Diese Verbindung geschieht vermittelst eines senkrecht stehenden Fortsatzes der Kohle, über welchen man eine kleine Kappe von dünnem Platinblech steckt, gegen die der vom Zinkcylinder ausgehende aufwärts gebogene Metallstreifen vermittelst einer aufgesteckten Klammer gepreſst wird. Obgleich dieser Kohlenfortsatz kaum 1 bis 2 Linien dick ist, so gewährt er doch eine mehr als hinlängliche Festigkeit, um den Druck der Klammer ohne Abnutzung zu ertragen. Versieht man die Glaszellen mit einer aufgeschliffenen Glaskapsel, Taf. III Fig. 5, so hat man nur die Thonzellen und Zinkcylinder nach dem Gebrauch zu entfernen, und kann die Kohle sammt der Salpetersäure in den verschlossenen Glasgefäſsen aufbewahren.

Ich habe die Ueberzeugung, dafs dieser Apparat er-

ich hier für einen bis anderthalb Thaler das Stück angefertigt erhalten. Der Handelspreis einer Kohlenoberfläche von zehn Quadratfuſs beträgt daher sieben bis zehn Thaler. Eine Platinfläche von gleicher Wirksamkeit würde, nach Poggendorff's Berechnung, mindestens hundert und achtzig Thaler kosten.

Digitized by Google

liebliche Vorzüge vor der mit Platin construirten Grove'schen Batterie besitzt, da derselbe nicht nur, was die Gröfse und Sicherheit seiner Wirkungen anbelangt, diesen Batterien bei gleichem Verbrauch an Säuren und Zink vollkommen gleich kommt, sondern auch bei gleicher Eleganz und einer gröfseren Bequemlichkeit in der Behandlung mindestens vier Mal so wohlfeil herzustellen ist. Eine acht und vierzigpaarige Batterie von den erwähnten Dimensionen, welche nicht mehr als eine zwölfpaarige nach Poggendorff's Einrichtung kostet, liefert, wenn sie zu vier, zwei Quadratfufs Kohlenoberfläche darbietenden Paaren combinirt wird, eine Menge Knallgas, welche zur Erzeugung des Drummond'schen Signallichtes vollkommen ausreicht, und bringt, zu 48 Paaren combinirt, das prachtvolle Phänomen eines Flammenbogens zwischen Kohlenspitzen hervor [1]).

Ich bediene mich aufserdem noch einer anderen Construction dieser Kohlenapparate, welche, ohne dafs ich bisher Gelegenheit gehabt hätte, sie näher zu beschreiben, eine bereits ziemlich verbreitete Anwendung gefunden zu haben scheint, und die ich hier um so weniger übergehen zu dürfen glaube, als Hr. Prof. Poggendorff sie für wichtig genug gehalten hat, seine Ansichten darüber in diesen Annalen mitzutheilen. Ohne auf eine nähere Betrachtung dieser Ansichten, welche nur diesen Apparat speciell betreffen, und daher dem eigentlichen Gegenstande dieser Arbeit fern liegen, hier einzugehen, glaube ich vielmehr, dafs die vorliegende Mittheilung eine weitere Erörterung über diesen Gegenstand entbehrlich macht.

1) Vollkommen gute Kohlencylinder von 20 bis 21 Quadratzoll *innerer* Oberfläche habe ich hier zu dem Preise von zehn Silbergroschen erhalten. Die innere Kohlenoberfläche einer Batterie von sechs Bechern, welche gegen einen Quadratfufs ausmacht, kostet daher zwei Thaler. Eine Platinoberfläche von gleicher Wirksamkeit würde, nach Poggendorff's Berechnung, gegen achtzehn Thaler kosten.

Digitized by Google

Die constante Batterie, auf welche sich diese Bemerkung bezieht, kommt der Grove'schen an Wirksamkeit vollkommen gleich, und zeichnet sich durch eine Einfachheit aus, welche es möglich macht, sie mit den allergeringfügigsten Hülfsmitteln herzustellen. Taf. III Fig. 6 stellt die Ansicht derselben dar: *aa* ist eine Glaszelle, zu der man ein gewöhnliches Trinkglas benutzen kann, *bb* ein amalgamirter Zinkcylinder, *d* ein im Mittelpunkte bis in die Nähe seines Bodens durchbohrter Kohlencylinder [1]), *e* ein konischer, auf die oben in Wachs getränkte Kohle [2]) gesteckter Kupferring mit dikkem Leitungsdraht, *f* eine Messingklammer, um den umgebogenen und zu einer Fläche ausgeschlagenen Verbindungsdraht an dem Zinkcylinder der folgenden Zelle zu befestigen. Der Gebrauch des Apparates erfordert einige Vorsichtsmafsregeln, die unerläfslich sind, wenn man die Unbequemlichkeiten völlig vermeiden will, deren Herr Prof. Poggendorff in seinen Bemerkungen über diesen Apparat besonders Erwähnung gethan hat. Vor Allem ist es nöthig, nachdem man die Kohle völlig mit Salpetersäure durchtränkt hat, den Ueberschufs der Säure dadurch wieder zu entfernen, dafs man sie vermittelst einer auf die Oeffnung der Kohle gesteckte Glasröhre durch heftiges Einblasen möglichst auspreſst (Fig. 7 Taf III). Bei späterem Gebrauch des Apparates preſst man nur vor

1) Uebersteigt die Höhe der Kohle 5 und ihr Durchmesser 2 Zoll, so wird die Form des Apparates unpractisch. Für gröfsere Ketten müssen daher mehrere kleine Kohlen zu Paaren von gröfserer Oberfläche combinirt werden.

2) Ich habe mich durch genaue Versuche überzeugt, dafs das in den Poren der Kohle und an der Berührungsstelle des Kupferrings befindliche Wachs, welches die Kohle gegen Salpetersäure vollkommen undurchdringlich macht, nicht im Geringsten eine *bemerkbare* Schwächung der Stromstärke zur Folge hat, wenn die Kohle nicht mehr davon enthält als nöthig ist. Der Vorwurf der Unsauberkeit, welcher aus einer möglichen Berührung des Kupferrings mit der Salpetersäure hergenommen ist, trifft daher diesen Apparat nicht.

Digitized by Google

seiner jedesmaligen Zusammensetzung die im Innern der Kohle befindliche Säure auf ähnliche Weise nach der Oberfläche hin, indem man nach Bedarf eine kleine Quantität Säure in die Oeffnung nachgiefst. Die bei dieser Operation verloren gehende Säure beträgt nicht mehr, als die in den Thonzellen dieses Apparates zurückgehaltene. Die Säure in der Kohle ist daher keineswegs verloren, und ihr Verbrauch nicht gröfser, als bei Grove's Batterie. Das Durchpressen der Flüssigkeit ist zwar lästig, aber gewifs nicht lästiger als das Entleeren und Reinigen poröser Thonzellen. Die auf diese Art gefüllten Kohlen werden darauf so in die Zinkcylinder eingesenkt, dafs keine Berührung zwischen beiden stattfindet, was am einfachsten durch ein in Wachs getränktes Bindfadenkreuz, oder, wenn man dieses für zu unsauber hält, durch einen geflochtenen Strang gesponnenen Glases bewerkstelligt wird, dessen zwischen der Kohle und dem Zink liegende Fäden nur einen höchst geringen Zwischenraum übrig lassen. Ist endlich die Verbindung der Paare durch die mit den Kupferringen versehenen Leitungsdrähte vermittelst der Klammer hergestellt, so hat man nur noch die Glaszellen mit verdünnter Schwefelsäure anzufüllen, um die Säule in Wirksamkeit zu setzen. Nach dem Gebrauch nimmt man den Apparat auseinander und bewahrt die Kohlen in den von Säure entleerten Glaszellen, oder, wenn man sich vor der Einwirkung entweichender salpetriger Dämpfe fürchtet, in einem mit einer abgeschliffenen Glasplatte bedeckten Gefäfse auf. Ich glaube, dafs die Unsauberkeit, oder vielleicht besser, der Mangel an Eleganz bei diesem Apparate durch die Zweckmäfsigkeit und Einfachheit seiner Construction hinlänglich aufgewogen wird. Namentlich halte ich die Anwendung von Schrauben statt der ihren Zweck weit sicherer und einfacher erfüllenden Klammern bei Apparaten für verwerflich, welche, wie dieser, der Einwirkung saurer Dämpfe ausgesetzt sind. Ueberziehen sich die metallenen Ver-

Digitized by Google

bindungsstücke mit einer Oxydschicht, so reicht es hin sie mit verdünnter Schwefelsäure abzureiben, um augenblicklich ihre ursprüngliche Reinheit wieder herzustellen. Die bei diesen Batterien gewählte Form scheint mir für kleinere Apparate die bequemste und einfachste zu seyn. Für Ketten von gröfseren Dimensionen eignet sie sich dagegen nicht, wegen der mit der Füllung gröfserer Kohlen verbundenen Unbequemlichkeiten, und der Nothwendigkeit, die einmal in den Kohlen enthaltene Salpetersäure völlig aufzubrauchen, ohne dieselbe, wie bei der Grove'schen Construction, jeden Augenblick durch andere von verschiedener Stärke ohne Verlust ersetzen zu können. Dieser Apparat erfordert überhaupt eine gröfsere Sorgfalt und Uebung in der Behandlung als der Grove'sche. Eben so ist derselbe, wo es darauf ankommt, zu jeder Zeit einen Strom von bestimmter Stärke zu erzeugen, wenn auch nicht unanwendbar, doch unpractisch.

Die Kohle ersetzt das Platin nicht allein als negatives Glied in den Ketten, sondern eignet sich auch vorzüglich wegen ihrer chemischen Indifferenz zu elektrolytischen Apparaten. Ehe ich mich indessen zu der Beschreibung der von mir zu diesem Zwecke benutzten Vorrichtungen wende, wird es nicht überflüssig seyn, einige Worte über das denselben zum Grunde liegende Princip voranzuschicken. Geht man von dem Grundsatze aus, dafs diese Apparate ihren Zweck um so vollkommener erfüllen, je gröfser der durch sie erreichte elektrolytische Effect im Vergleich zu dem Verbrauch der flüssigen und festen Elemente der Säule ist, so reicht eine einfache Betrachtung hin, die Bedingung festzustellen, welche bei ihrer Construction in Betracht kommt.

Ermitteln wir zunächst das Gesetz, nach welchem eine gegebene Anzahl von Paaren combinirt werden mufs, um das Maximum des Effects zu erzeugen. Es sey a diese Anzahl gegebener Elemente von bestimmten Di-

Digitized by Google

mensionen, L der Leitungswiderstand in einem Element, l der Widerstand im Schliefsungsbogen, und e die elektromotorische Kraft, so ist die Stromstärke I für a Paare

$$I=\frac{ae}{aL+l}.$$

Combinirt man die gegebenen Elemente zu x Paaren, so dafs die Oberfläche jedes einzelnen dadurch $\frac{a}{x}$ Mal gröfser wird, so wird dadurch die Stromstärke:

$$I'=\frac{xe}{\frac{x^2L}{a}+l}.$$

Dieser Ausdruck durch den ersten dividirt $\frac{I'}{I}=y$ gesetzt, giebt:

$$y=\frac{x(aL+l)}{x^2L+al}.$$

Setzt man ferner:

$$\frac{dy}{dx}=\frac{aL+l}{x^2L+al}-\frac{(xaL-xl)2xL}{(x^2L+al)^2}=0,$$

so ergiebt sich für das Maximum der Stromintensität der Werth von

$$x=\sqrt{\frac{al}{L}}.$$

Substituirt man A für $\sqrt{\frac{a}{L}}$, so wird:

$$x=A\sqrt{l}.$$

Die für das Maximum der Stromstärke nöthige Plattenzahl verhält sich daher wie die Quadratwurzel aus dem Leitungswiderstande im Schliefsungsbogen [1]). Je geringer demnach der Leitungswiderstand einer zu elektrolysirenden Flüssigkeit, oder je gröfser die in derselben sich möglichst einander nahe gerückten Polflächen sind, um so geringer wird die Anzahl der zu einer Säule com-

1) Dabei ist jedoch zu bemerken, dafs bei Flüssigkeit die Gröfse l sich mit der Stromstärke ändert.

Digitized by Google

binirten Elemente seyn müssen, um den gröfsten Effect zu erhalten. Man hat es daher in seiner Gewalt durch Vergröfserung der Polflächen die Zahl der Kraftzellen auf den kleinsten Werth, d. h. auf zwei, zu reduciren, so dafs auf zwei Atome in der Säule verbrauchten Zinks ein Atom Wasser in der Wirkungszelle zersetzt wird.

Um eine diesem Zwecke angemessene Vergröfserung der Polflächen bewerkstelligen zu können, bediente ich mich mehrerer mit einander verbundener Voltameter, von der Fig. 8 Taf. III dargestellten Form: *aa* ist ein mit Fufs versehener Glascylinder, welcher die zu elektrolysirende Flüssigkeit enthält, *bb* eine dreihalsige unten offene Glasglocke, in Form einer Wulf'schen Flasche ohne Boden, *cc* ein als Polfläche dienender hohler, seitlich mehrfach durchlöcherter Kohlencylinder, dessen Höhlung unten etwas konisch zuläuft, *d* ein massiver Kohlencylinder, dessen Oberfläche als zweiter Pol dient. Derselbe ist in dem ersteren eingeklemmt, und von demselben durch zwei geflochtene Stränge gesponnenen Glases getrennt. Zur Befestigung dieser Kohlen in der dreihalsigen Glocke dienen drei kleine, nach innen gerichtete Hervorragungen am unteren Rande derselben, denen drei an der äufseren Wandung der Kohle befindliche Riefen entsprechen. Schiebt man die Kohle in die Glocke, während die erwähnten Hervorragungen den Riefen in der Kohle entsprechen, und dreht man dieselbe hierauf um 60°, so wird sie von den Hervorragungen getragen, und läfst sich mit der Glocke aus dem Glascylinder herausheben; *e* und *e* sind zwei dicke kupferne Leitungsdrähte, welche von Glasröhren umschlossen sind, und unten in Kohlenspitzen endigen, welche in entsprechende Vertiefungen der Kohlencylinder passen. Man kann auch statt der Drähte in Glasröhren eingeschlossene, sehr feste, an ihrem mittleren Theile in Wachs getränkte Kohlenstäbchen [1]) anwenden, und diese an ihrem hervorragenden

1) Diese lassen sich noch besser vermittelst einer groben Holzsäge aus

Digitized by Google

Ende mit einem in die Kohlenmasse gebohrten Quecksilbernäpfchen versehen; *f* endlich ist ein Ableitungsrohr, um das entwickelte Gas aufzufangen. Verbindet man die entsprechenden Kohlen mehrerer solcher Apparate, so kann man leicht mehrere Quadratfuſs groſser Polflächen herstellen [1]).

der *völlig trocknen* metallischen Kohle der Gasretorten schneiden, und auf einem groben Sandstein eben schleifen.

1) Vorstehende Mittheilung des Hrn. Prof. Bunsen wird ohne Zweifel vielen Lesern der Annalen eben so willkommen und lehrreich seyn, als sie es mir gewesen ist. Ich erlaube mir nur noch hinzuzufügen, daſs meine früheren Bemerkungen natürlicherweise nur den Kohlenbatterien galten, wie sie waren, nicht wie sie dereinst werden könnten. Daſs jene in der That die von mir hervorgehobenen Mängel besaſsen, davon haben mir die Klagen, die mir mehrseitig von hiesigen sowohl als von auswärtigen Physikern zugekommen sind, die triftigste Bestätigung geliefert. Anders verhält es sich nun mit den Batterien, welche Hr. Prof. B. so eben beschrieben hat. Die Construction derselben weicht, wie man bemerkt haben wird, in verschiedenen Punkten wesentlich von der früheren ab, und damit finden sich zugleich mehre der mit dieser verknüpften Nachtheile beseitigt. Auch sind die Kohlen von ungleich besserer Beschaffenheit als die früher selbst vom Marburger Laboratorium ausgegangenen. Hr. Prof. B. hat die Güte gehabt, seinem Aufsatz ein Assortiment Kohlen in Form von Platten und hohlen Cylindern beizulegen, welche in der That schon auf den ersten Blick ein günstiges Vorurtheil für sich erwecken müssen. Die Masse ist feinkörnig, wenig porös und von einem solchen Grade der Festigkeit, daſs sie sich mit Leichtigkeit hat formen lassen, ohne sehr zerbrechlich zu seyn. Ich habe ihre Wirksamkeit als stromerregendes Element bisher noch nicht untersuchen können, zweifle aber nicht, daſs sie mit Hülfe von Thoncylindern gute Dienste leisten werde. Auch will ich nicht in Abrede stellen, daſs Batterien von sehr groſsen Dimensionen aus solchen Kohlen, besonders wenn sie erst fabrikmäſsig bereitet würden, werden wohlfeiler darzustellen seyn als aus Platin (wiewohl auch darüber noch erst die Erfahrung entscheiden müſste, zumal jetzt vielleicht Aussicht da ist, Kupfer oder Eisen wohlfeil platiniren zu können); allein für kleine Apparate, wie sie zu eigentlich wissenschaftlichen Untersuchungen erforderlich und hinreichend sind, kann ich selbst gegenwärtig den Kohlen keinen Vorzug vor dem Platin zugestehen. *P.*

Digitized by Google

VIII. *Verbesserte Einrichtung des Voltameters zur getrennten Auffangung beider Bestandtheile des Wassers; von J. C. Poggendorff*[1]).

Die Instrumente, deren man sich für gewöhnlich bedient, um die beiden Bestandtheile des zwischen den Polen einer Volta'schen Batterie zersetzten Wassers gesondert aufzufangen, haben anerkanntermafsen keine zweckmäfsige Einrichtung. Als Pole zur Entwicklung der Gase dienen nämlich ganz in der Regel blofse Drähte von Platin, die entweder, oberhalb des Niveaus der Sperrflüssigkeit, in horizontale Seitenarme der Mefsröhren eingefügt sind, oder durch den Boden des diese Flüssigkeit enthaltenden Gefäfses gehen, und so von unten in die Röhren treten. In beiden Fällen ist die Communication zwischen den Polen zum grofsen Theil durch die Glaswände der Röhren unterbrochen, die Bahn des Stroms in der Flüssigkeit also sehr verlängert, und da überdiefs die Pole nur eine kleine Oberfläche darbieten, so erleidet der Strom, wenn man nicht gerade eine Batterie von sehr vielen Plattenpaaren anwendet, eine aufserordentliche Schwächung, in Folge welcher denn auch nur eine sehr unbedeutende Menge Gas entwickelt wird.

Besser ist unstreitig eine Vorrichtung, die ich in London zu sehen Gelegenheit hatte. Bei dieser sind die Pole, die als breite Platten einander in geringer Entfernung gegenüberstehen, nur getrennt durch eine Wand von thierischer Blase, welche einen allseitig geschlossenen, mit der Flüssigkeit gefüllten Glaskasten in zwei Zellen theilt, aus denen einerseits die Anknüpfungsdrähte der Pole herausreichen, und andererseits die entwickelten Gase durch gekrümmte Röhren in eine pneumatische Wanne hinabgehen, um daselbst in graduirten Gefäfsen aufgefangen

1) Aus den Monatsberichten der Academie.

Digitized by Google

zu werden. Dieses auf mächtige Batterien berechnete Instrument liefert allerdings eine bedeutende Menge von beiden Gasen; allein es ist von schwieriger und deshalb kostspieliger Construction, kann auch nicht bei alkalischen Flüssigkeiten angewandt werden, da diese die Blase auflösen würden.

Diese Uebelstände, vereint mit dem sich im Laufe meiner Untersuchungen einstellenden Bedürfnifs, die beiden Educte der elektrolytischen Wasserzersetzung gesondert aufzufangen, haben mich an die Verbesserung der genannten Instrumente denken lassen, und in Folge defs dahin geführt, ihnen verschiedene Einrichtungen zu geben, welche, wie mir scheint, besser zum Ziele führen und keine übermäfsigen Ausgaben verursachen.

Es bieten sich hiezu zwei Hülfsmittel dar: einmal die Porosität des unglasurten Steinguts, welche in den letzten Jahren zur Construction der Volta'schen Batterien mit zwei Flüssigkeiten eine so häufige Anwendung gefunden hat; und dann die, wie ich glaube, bisher noch nicht beachtete oder benutzte Eigenschaft der Drahtnetze und anderer Gewebe, unter Flüssigkeiten für Gase in bedeutendem Grade undurchdringlich zu seyn. Beide Stoffe, das poröse Steingut und die Geflechte, in die zu zersetzende Flüssigkeit getaucht, bieten dem Strome keinen erheblichen Widerstand dar; man kann also ganz ohne Nachtheile die Pole der Batterie mit Hüllen aus ihnen umgeben, sie dabei einander bis auf einen sehr geringen Abstand nähern, und doch jedes der entwikkelten Gase unvermischt mit dem andern für sich auffangen.

Die Anwendungsweise dieser Hülfsmittel ist etwas verschieden, je nachdem man blofs einige hunderte Kubikcentimeter der Gase zu genaueren messenden Untersuchungen aufzufangen beabsichtigt, oder zu anderen Zwecken vielleicht eben so viele Kubikzolle oder Kubikfufse sammeln will.

Digitized by Google

Zu dem ersten Zweck halte ich die beiden in Fig. 9 und 10 Taf. III abgebildeten Vorrichtungen für die besten, da sie die einfachsten sind, und überdiefs zu verschiedenen Versuchen gebraucht werden können.

In Fig. 9 stellen ab, $a'b'$ getheilte Glasröhren vor, die eine, zur Auffangung des Wasserstoffgases bestimmte, von doppelt so grofsem Querschnitt als die andere; beide münden unten in poröse Thoncylinder bc, $b'c'$, von 3 Zoll Höhe, die durch Gyps auf dem Glase festgekittet sind. In diesen Thoncylindern befinden sich die S-förmig gekrümmten Platinplatten f, f', von 2 Zoll Länge und 1 Zoll Breite, versehen eine jede mit einem angelötheten Platindraht, der durch eine verkorkte Oeffnung seitwärts zur Röhre heraustritt, um daran mittelst der früher beschriebenen Klemmen [1]) die Batterie anknüpfen zu können. Die punktirte Linie NN stellt das Niveau der Flüssigkeit dar, in welche die Thoncylinder untergetaucht werden.

Die Füllung dieser Voltameter geschieht auf die gewöhnliche Art, indem man das Ende a nach unten hält, bis zum oberen Rande c vollgiefst, ein Scheibchen von Tafelkautschuck oder angefeuchteter Pappe darauf legt (welches bei der Dünnheit des Thonrandes besser schliefst als eine matte Glastafel, die man sonst gewöhnlich anwendet), umkehrt und unter der Flüssigkeit den Verschluſs entfernt. Bei dem Versuch werden die Röhren durch ein Holzgestell mit doppelter Zwinge gehalten, bis zur Berührung der Thoncylinder aneinander gebracht (was bei meinem Exemplare schon durch die Form der haltenden Doppelzwinge bedingt wird) und so gedreht, dafs die Platten ihre breiten Seiten einander zukehren.

Ein Voltameter dieser Art giebt eine ansehnliche Gasmenge mehr als eins der gewöhnlichen (bei einem Versuch mit einer Batterie aus drei kleinen Grove'schen Ketten erhielt ich über das Zehnfache, ein Verhältnifs,

1) Annalen, Bd. XXXXIX S. 39.

Digitized by Google

welches freilich nach Beschaffenheit der Batterie sehr variiren kann), indefs natürlich nicht so viel, als ceteris paribus ein solches Instrument, worin beide Gase gemeinschaftlich aufgefangen werden, da darin die Platten einander gewöhnlich weit näher stehen. Man kann übrigens auch bei dem eben beschriebenen Instrumente eine gröfsere Nähe der Platten erreichen, wenn man statt der Thoncylinder platte Thonkasten nimmt, wobei sich, wie leicht zu erachten, den Platten zugleich jede beliebige Gröfse geben läfst. Ich ziehe jedoch für Versuche im Kleinen die cylindrische Form der Thongefäfse vor, und würde, wenn sehr grofse Gasmengen entwickelt werden sollen, zu der weiterhin beschriebenen Vorrichtung rathen. Bei dem obigen Voltameter faſst übrigens die eine Röhre 75 und die andere 150 Kubikcentimeter.

Statt der Thongefäfse kann man mit gleichem Vortheil ein Futteral von Drahtnetz, Haartuch oder Leinwand anwenden, da alle dergleichen Gewebe unter einer Flüssigkeit die Gase vollständig zurückhalten; indefs ist klar, dafs die Füllung der Röhren alsdann nicht auf die gewöhnliche Weise geschehen kann. Vielmehr müssen dann die Röhren oben mit einem Hahn versehen seyn (Fig. 10), und nachdem sie bis zur Linie *NN* in die Flüssigkeit getaucht worden, durch Aufsaugen mit dieser gefüllt werden. Damit man dabei nichts von der Flüssigkeit in den Mund bekomme, mufs oberhalb des Hahns eine kugelförmige Erweiterung *k* angebracht seyn. Diese Construction ist allerdings etwas zusammengesetzter als die vorher beschriebene; allein die Füllung geschieht auch dafür mit gröfserer Bequemlichkeit. Man hat bei einem zweiten Versuch nichts von dem bei dem ersten aufgefangenen Wasserstoff zu besorgen, da er sich vor der neuen Füllung herausblasen läfst.

Zur getrennten Auffangung sehr grofser Mengen der Gase empfehle ich den Apparat Fig. 11 Taf. III. Derselbe besteht der Hauptsache nach aus einem porösen

Digitized by Google

Thonkasten von parallelepipedischer Gestalt *a b c d*, 6 Par. Zoll lang, 6 hoch und 2 breit, der seiner Länge nach durch eine dünne Thonwand, *e f g*, in zwei Zellen getheilt wird, unten ganz offen ist, und oben für jede Zelle zwei Durchbohrungen besitzt, die eine, um den Stiel der Polplatte *p* oder *n* durchzulassen, die andere, um die gekrümmte Entbindungsröhre *o* oder *h* aufzunehmen. Die Polplatten *w w*, *w' w'* haben ganz die Gröfse, welche die Zellen zulassen, und ihre Stiele sind von Glasröhren umschlossen, die mittelst Korkstöpsel in den genannten Oeffnungen befestigt sind. Dieser Kasten wird als Gasometer in eine parallelepipedische Wanne von glasurtem Steingut gestellt, die solche Höhe hat, dafs man ersteren einen bis zwei Zoll hoch mit der Flüssigkeit bedecken kann. Die gekrümmten Entbindungsröhren führen in eine pneumatische Wanne, wo die Auffangung der entwickelten Gase in gewöhnlicher Weise geschieht.

Der Gebrauch dieses Voltameters bedarf keiner Erläuterung; ich mufs jedoch hinzufügen, dafs ich bis jetzt noch keine Gelegenheit zur Anwendung desselben gefunden habe.

Die Construction der eben beschriebenen Instrumente hat mir Veranlassung gegeben, die Vortheilhaftigkeit verschiedener Metalle und Flüssigkeiten zu voltametrischem Behufe durch einige Versuche zu prüfen, die ich ihrer practischen Resultate wegen hier mitzutheilen für gut halte.

Eine dieser Versuchsreihen wurde im vorigen Herbst angestellt. Es diente dazu eine Batterie aus zwei kleinen Grove'schen Ketten, in deren Kreis eine Zersetzungszelle, bestehend aus zwei homogenen Metallplatten und einer oder der anderen Flüssigkeit, eingeschaltet wurde. Diese Platten hatten sämmtlich gleiche Gröfse, gleichen Abstand und gleiche Tiefe in der Flüssigkeit. Die Werthe

Digitized by Google

dieser Elemente, so wie der Elemente der angewandten Grove'schen Batterie kommen nicht in Betracht, da es sich hier nur um relative Resultate handelt; ich bemerke nur, dafs aufser jener indifferenten Zelle jedesmal noch etwa 31 Zoll Neusilberdraht von $\frac{1}{6}$ Lin. Dicke in die Kette eingeschaltet waren.

Es wurde nun die Stromstärke unter den verschiedenen Umständen gemessen und dieselbe folgendermafsen gefunden:

Ohne Einschaltung, Batterie für sich:

$11^h\,15'$ $\quad sin\ 73^o\ 53 = 0{,}96070$

Nach Einschaltung von

zwei Platinplatten in Aetzlauge (1 Kali+4 Wasser) [1]):

$11^h\,20'$ $\quad sin\ 13^o\ 5' = 0{,}22637$

25 $\quad - \ 11\ 20 = 0{,}19652$

zwei Schmiedeisenplatten in Aetzlauge (1 Kali+4 Wass.):

$11^h\,30'$ $\quad sin\ 22^o\ 0' = 0{,}37461$

35 $\quad - \ 21\ 2 = 0{,}35891$

40 $\quad - \ 21\ 2 = 0{,}35891$

50 $\quad - \ 21\ 5 = 0{,}35973$

zwei Platinplatten in Schwefelsäure (1 concentr. Säure +4 Wasser):

$11^h\,55'$ $\quad sin\ 16^o\ 35' = 0{,}28541$

$12\ 0$ $\quad - \ 13\ 52 = 0{,}23966$

5 $\quad - \ 13\ 30 = 0{,}23345$

10 $\quad - \ 13\ 0 = 0{,}22495$

zwei Schmiedeisenplatten in kohlens. Kali (1 kohlens. Kali +4 Wasser):

$12^h\,15'$ $\quad sin\ 16^o\ 5' = 0{,}27704$

20 $\quad - \ 14\ 35 = 0{,}25179$

25 $\quad - \ 14\ 10 = 0{,}24474$

zwei Platinplatten in kohlens. Kali (1 kohls. Kali +4 Wasser):

1) Die Bestandtheilsverhältnisse der Lösungen sind immer in Gewichtstheilen angegeben.

Digitized by Google

$12^h\,28'$ $\sin 12°\ 0' = 0{,}20791$
30 $\quad - 11\ 20 = 0{,}19652.$

Ohne Einschaltung, Batterie für sich:

$12^h\,35'$ $\sin 75°\ 5' = 0{,}96630.$

Aus diesen Resultaten erhellt, dafs unter den fünf geprüften Combinationen die von Schmiedeisen (Eisenblech) in Aetzkalilauge die erprobteste ist, indem sie nicht nur den Strom der Batterie beträchtlich weniger schwächt als die übrigen, sondern auch (wenn man von der Veränderung in den ersten fünf Minuten absieht) in einer constanten Weise schwächt, während das Platin in keiner der drei Flüssigkeiten einen constanten Strom liefert.

Eisenblech in Aetzlauge anzuwenden, ist also ungleich vortheilhafter als Platin in dieser oder einer sauren Flüssigkeit, besonders wenn es sich darum handelt, das Verhältnifs zwischen der magnetischen oder thermischen und der chemischen Wirkung eines elektrischen Stroms messend festzusetzen. Da überdiefs das Eisenblech in einer Aetzlauge von der angegebenen Concentration nicht durch den Strom oxydirt wird, so kann man mittelst desselben, so gut wie mittelst Platin, die Gase des Wassers beide auffangen, entweder gemischt mit einander oder getrennt, wie man es beabsichtigt.

Zu den eben angeführten Versuchen wurde eine Aetzlauge angewandt, die offenbar für die Praxis eine zu grofse Concentration besafs; es blieb also noch zu ermitteln übrig, wie sich das Eisen in einer verdünnteren Lauge verhalten würde. Ich wiederholte demnach jetzt die früheren Versuche mit einer solchen, und um so lieber, als ich durch die Güte des Hrn. Prof. Bunsen mit Platten aus seiner Kohle versehen war, die mir eine Vergleichung derselben mit dem Platin und dem Eisen erlaubten.

Die angewandte Batterie bestand wiederum aus zwei kleinen Grove'schen Ketten, und eben so hatten die Plat-

Digitized by Google

ten der indifferenten Zelle auch wieder gleiche Gröfse, gleichen Abstand und gleiche Tiefe in den Flüssigkeiten. Die Gröfse der Platten war die frühere ($3\frac{3}{4}$ Par. Zoll in Länge, 1 in Breite), ihr Abstand aber nur halb so grofs, (nämlich $\frac{3}{8}$ Par. Zoll) und ihr eingetauchter Theil 2,5 Quadratzoll, während er früher $1\frac{3}{4}$ Quadratzoll betrug. Ich bemerke diefs, um damit anzudeuten, dafs diese Versuche nicht vergleichbar mit den früheren sind, zumal auch in den Kreis der sonst ziemlich ähnlichen Batterie (deren Platten denen der indifferenten Zellen an Gröfse gleich waren), diefsmal nur 28 Zoll des angeführten Mefsdrahts eingeschaltet waren.

Für die Stromstärke ergaben sich nun folgende Werthe:

Ohne Einschaltung einer Zersetzungszelle:

$9^h\,20'$ $\quad sin\ 69°\ 11' = 0{,}93472$

Nach Einschaltung einer Zelle von zwei Platinplatten in Schwefelsäure (1+9) [1]:

$9^h\,23'$ $\quad sin\ 18°\ 39' = 0{,}31979$

33 $\quad$ - 17 55 = 0,30763

zwei Kohlenplatten in Schwefelsäure (1+9):

$9^h\,38'$ $\quad sin\ 20°\ 52' = 0{,}35619$

39 $\quad$ - 16 12 = 0,27899

42 $\quad$ - 14 51 = 0,25629

48 $\quad$ - 14 17 = 0,24672

58 $\quad$ - 14 26 = 0,24925

$10^h\ 8$ $\quad$ - 14 39 = 0,25291

Ohne Einschaltung einer Zersetzungszelle:

$10^h\,10'$ $\quad sin\ 72°\ 37' = 0{,}95433$

15 $\quad$ - 72 13 = 0,95222.

Nach Einschaltung *einer* Zelle von zwei Schmiedeisenplatten in Aetzkalilauge (1+9):

$10^h\,17'$ $\quad sin\ 21°\ 43 = 0{,}37002$

22 $\quad$ - 21 54 = 0,37299

35 $\quad$ - 22 10 = 0,37730.

1) D. h. 1 Gewichtstheil concentr. Säure und 9 Gwthl. Wasser; ähnlich sind die übrigen Angaben zu verstehen.

Digitized by Google

Nach Einschaltung *zweier* Zellen von
zwei Schmiedeisenplatten in Aetzkalilauge (1+9):

$10^h 38'$	*sin*	$0° 27'$	=	0,00785
43	-	0 27	=	0,00785

Nach Einschaltung einer Zelle von
zwei Kohlenplatten in Aetzkalilauge (1+9):

$10^h 52'$	*sin*	$22° 0'$	=	0,37461
57	-	20 13	=	0,34557
$11^h 7'$	-	20 9	=	0,34448

zwei Platinplatten in Aetzkalilauge (1+9):

$11^h 10'$	*sin*	$17° 7'$	=	0,29432
15	-	15 57	=	0,27480
20	-	15 17	=	0,26359.

Ohne Einschaltung einer Zersetzungszelle:

$11^h 22'$	*sin*	$74° 7'$	=	0,96182
25	-	73 40	=	0,95964.

Die Resultate dieser Versuchsreihe bestätigen und erweitern die früheren. Man sieht, dafs auch hier der Strom einer constanten Elektricitätsquelle [1]) durch Platin in Schwefelsäure weniger geschwächt wurde als durch dasselbe Metall in Aetzlauge, dafs mit der Kohle die bei-

1) Zwar war der Strom der Batterie, wie die dreimalige Prüfung desselben ohne Einschaltung einer Zersetzungszelle vor, inmitten und nach den Versuchen ergab, noch nicht auf einen constanten Zustand gelangt, ungeachtet ich die Batterie schon vor der ersten Messung eine halbe Stunde lang in Schliefsung gehalten hatte; allein die Zunahme desselben war doch, besonders in der zweiten Hälfte der Versuche, so gering, dafs eine desfallsige Berichtigung für den vorliegenden Zweck als unnöthig erscheinen mufs.

Das Steigen der Stromstärke, manchmal länger als drei Stunden, ist übrigens bei den Grove'schen und ähnlichen Ketten eine ganz allgemeine, und schon vor mir, namentlich von Hrn. Prof. Jacobi wahrgenommene Erscheinung. Was dagegen die Abnahme der Stromstärke in den ersten Minuten nach Entfernung der Zersetzungszelle oder überhaupt eines grofsen Widerstandes betrifft, so ist dieſs ein Rest jener Polarisationswirkung, welche sich bei den gewöhnlichen Ketten in weit stärkerem Maafse zeigt, und die bei der Grove'schen Kette um so vollständiger entfernt wird, je concentrirter man die Salpetersäure anwendet.

Digitized by Google

den Flüssigkeiten das umgekehrte Verhältnifs zeigten, und endlich, dafs sich auch bei der gröfseren Verdünnung der Aetzlauge die Combination von dieser mit Eisenblech als die vortheilhafteste erwiefs, da mit derselben der Strom nicht nur die relativ gröfste, sondern auch unveränderlichste Stärke behielt. Mit der Aetzlauge gab zwar auch die Kohle einen nahezu constanten Strom, aber derselbe war in den letzten zehn Minuten, da er sich eben constant erwiefs, um fast drei Procent schwächer als der mit Eisen. Noch schwächer und veränderlicher war der Strom, wenn er mittelst Kohle durch Schwefelsäure geleitet wurde.

Also auch wenn Aetzkali in dem neunfachen Gewicht Wasser gelöst worden, ist diese Flüssigkeit, wenn der Strom mittelst Eisenblechplatten durch sie hingeleitet wird, die zweckmäfsigste voltametrische Combination zur Auffangung beider Gase des Wassers, sey es im vermischten oder getrennten Zustande.

Man braucht auch nicht zu besorgen, dafs durch die Wirkung des elektrischen Stroms Kaliumhyperoxyd gebildet, und somit die Menge des entweichenden Sauerstoffgases verringert werde; denn als ich das S. 279 beschriebene, mit Platinplatten versehene Voltameter mit Aetzkalilauge von der angegebenen Concentration füllte und den Strom einer kleinen Grove'schen Batterie durchleitete, bekam ich $66\frac{1}{4}$ C. C. Sauerstoffgas und 137, d. h. $2 \times 68\frac{1}{2}$ C. C. Wasserstoffgas, ein Verhältnifs, welches zwar nicht genau das der Zusammensetzung des Wassers ist, aber doch nur wenig von demselben abweicht, und sich gar nicht von dem entfernt, welches man in der Regel auch mit Anwendung saurer Flüssigkeiten erhält. Ich glaube demnach zu dem Schlufs berechtigt zu seyn, dafs der elektrische Strom, wenigstens bei nicht übergrofser Stärke, in einer Lösung von 1 Gwth. Aetzkali und 9 Gwth. Wasser zu keiner erheblichen Bildung von Kaliumhyperoxyd Anlafs giebt.

Digitized by Google

Da nun Eisenblech in einer Kalilauge von solcher Concentration keine Eisensäure bildet und überhaupt sich nicht oxydirt, so eignet sich dasselbe, mit dieser Flüssigkeit combinirt, ganz vorzüglich zur Construction sehr grofser Voltameter, wie das S. 281 beschriebene. Man hat dabei nur die Vorsicht zu befolgen, vorn in die Entbindungsröhren etwas Werg zu stopfen, da die Aetzkalilauge die Eigenschaft des Blasenwerfens oder Schäumens in nicht unbedeutendem Grade besitzt, sie also ohne ein solches Hemmnifs theilweise in die pneumatische Wanne übergeführt werden könnte. Uebrigens ist nicht zu befürchten, dafs das Thongefäfs leide. Wenn es zweckmäfsig gebrannt ist, widersteht es in den gewöhnlichen Temperaturen einer Aetzlauge von der angegebenen Concentration wenigstens Tage lang vollkommen. Nur dann unterliegen diese Gefäfse sehr bald, wenn sie als Scheidewand concentrirter Lösungen von Kali und Säuren dienen, welche durch ihre Verbindung ein relativ schwerlösliches und leicht krystallisirendes Salz bilden. Die Krystallisation dieses Salzes in den Poren der Gefäfse ist es, was diese so rasch zerstört. Rathsam wird es natürlich immer seyn, die Gefäfse nicht länger als nöthig mit der Kalilösung stehen zu lassen, und sie nach jedesmaligem Gebrauche wohl mit Wasser auszulaugen.

In dem vorhergehenden Aufsatz hat Hr. Prof. Bunsen die Kohle als Material zu den Platten der Zersetzungszelle vorgeschlagen, und ein darauf berechnetes Voltameter von beträchtlichen Dimensionen beschrieben. Die oben mitgetheilten Messungen zeigen, dafs dieser Vorschlag allerdings beachtenswerth ist, denn wenn auch die Kohle in der Schwefelsäure nicht dem Platin, und in der Aetzlauge nicht dem Eisen an Stärke der Wirkung (oder vielmehr an Geringheit der Schwächung des Stroms) gleich kommt, so ist sie doch ein wohlfeiles Material und liefert nach einiger Zeit, wenn sonst nur die Elektricitätsquelle unverändert wirkt, einen nahezu constanten

Digitized by Google

Strom. Indefs möchte ich sie doch nicht unbedingt empfehlen, und auf keinem Fall dem Eisen in Aetzlauge vorziehen, sobald es sich nämlich darum handelt, die Gase des zersetzten Wassers auffangen und messen zu sollen.

Abgesehen von der Frage, ob die entwickelten Gase auch ganz rein seyen, was noch durch eine besondere Untersuchung zu entscheiden wäre, habe ich nämlich die Beobachtung gemacht, dafs das Volum der von der Kohle aufsteigenden Gase ein beträchtliches kleiner ist, als das, welches ceteris paribus die Metalle entbinden. Schon der bloſse Augenschein liefs diefs bei den oben angeführten Messungen mit ziemlicher Deutlichkeit erkennen; indefs da man sich hiebei leicht täuschen kann, man in der Regel eine in vielen feinen Bläschen sich entwikkelnde Gasmenge für beträchtlicher hält als eine, die in sparsamer aufsteigenden gröfseren Blasen entbunden wird, und da gerade am Eisen in Aetzlauge die Bläschen sehr klein sind, so hielt ich für nöthig, mich durch eine directe Messung von der Richtigkeit der Sache zu überzeugen.

Ich construirte mir aus Streifen von der Kohle des Prof. Bunsen und einer graduirten Röhre ein Voltameter, und schaltete dieses hinter einem zweiten mit Platinplatten versehenen Instrumente der Art, beide gefüllt mit verdünnter Schwefelsäure (1+9), in den Kreis einer Batterie aus drei kleinen Grove'schen Ketten ein. Gemäfs dem Faraday'schen Gesetz oder vielmehr gemäfs dem allgemeineren Gesetz, dafs der Strom einer geschlossenen Kette in jedem seiner Querschnitte gleiche Stärke besitzt, hätte sich nun in beiden Voltametern ein gleiches Volum des Gasgemenges entwickeln sollen; allein das war nicht der Fall. Das Platin entwickelte $32\frac{1}{2}$ C.C., die Kohle in derselben Zeit aber nur 23, also etwa ein Viertel weniger.

Offenbar konnte dieser Unterschied nur daraus ent-

Digitized by Google

sprungen seyn, dafs die Kohle, vermöge ihrer Porosität und ihrer bekannten Begierde zur Einsaugung gasförmiger Substanzen, einen Theil der aus der Wasserzersetzung hervorgegangenen Gase absorbirte. Und darnach mufs es als sehr wahrscheinlich erscheinen, dafs die Menge des Absorbirten sowohl verschieden ist nach der Gröfse der mit der Flüssigkeit in Berührung gesetzten Kohlenfläche, als auch ungleich für die beiden Gase des Wassers.

In dem erwähnten Voltameter waren die Kohlenstreifen nur klein, nämlich 12‴ lang, $3\frac{1}{2}$‴ breit, $1\frac{3}{4}$‴ dick; bei gröfserem Volum derselben würde die Absorption wahrscheinlich noch beträchtlicher gewesen seyn, als sie schon war, wiewohl sich andererseits erwarten läfst, dafs sie bei längerer Unterhaltung des Stroms zuletzt ganz aufhören werde.

Ob das eine Gas mehr als das andere absorbirt werde, war bei der angeführten Messung nicht zu ermitteln, da sich beide Kohlenstreifen in einer und derselben Röhre befanden, die Gase also nur gemengt mit einander aufgefangen wurden. Ich behalte die nähere Untersuchung dieser Frage einer künftigen Arbeit vor; einstweilen will ich nur bemerken, dafs sowohl diese Kohlenstreifen als auch die gröfseren Kohlenplatten, welche zu den S. 284 erwähnten Messungen benutzt wurden, nach dem Gebrauch ein ungleiches Ansehen besafsen. Die Platte, an welcher der Sauerstoff entwickelt worden, war matter und schwärzer als die andere; dieſs war noch nach mehrtägigem Liegen an der Luft der Fall, obwohl es mir schien, als habe eine stärkere Zurückhaltung der Feuchtigkeit seitens der ersteren Platte einigen Einfluſs darauf. Uebrigens hat schon Brugnatelli Aehnliches beobachtet [1]).

Ich kann diesen Aufsatz nicht schliefsen ohne nicht noch einen Gegenstand zu berühren, der mit dem eben

1) Gehlen's Journ. 1806, Bd. I S. 85 und Bd. II S. 553.

Digitized by Google

behandelten, so wie mit dem Inhalt des früheren Aufsatzes über die relativen Maxima der Stromstärke galvanischer Ketten in naher Beziehung steht.

Bei Gelegenheit der letzteren Untersuchung entwikkelte ich (S. 48 des vorigen Hefts) die früher schon von Vorsselman de Heer und Jacobi gegebene, so wie noch in diesem Heft, S. 274, von Hrn. Prof. Bunsen reproducirte Formel, gemäfs welcher der Strom einer Volta'schen Batterie von constanter Oberfläche der Platten das Maximum seiner chemischen Wirkung ausübt, wenn der Widerstand in der Zersetzungszelle gleich ist dem übrigen Widerstand in der Batterie.

Es ist wohl bemerkenswerth, dafs, so wie diese Formel nur für den Fall einer unverändert bleibenden Summe der Platten-Oberfläche gültig ist, sie auch nothwendig die Bedingung einschliefst, dafs man die Anzahl der Zersetzungszellen nicht vergröfsere. Erlaubte man sich mehre solcher Zellen hinter einander in den Kreis der Batterie einzuschalten, so würde die Summe der in allen ausgeübten chemischen Wirkungen, im Allgemeinen, kein Maximum haben, sondern, bei ungeänderter Batterie, fortwährend wachsen mit der Anzahl dieser Zellen. Ich sage: im Allgemeinen; es wird nämlich der Fall seyn, wenn die Schwächung, welche die Zellen bewirken, sey es einzeln oder in Summa, sich streng oder annähernd durch einen constanten Widerstand vorstellen läfst. Nachstehende Entwicklung mag den ersten Fall verdeutlichen.

Bezeichnet k die elektromotorische Kraft und r den Widerstand einer activen Zelle der Batterie, n die Anzahl dieser Zellen, w den Widerstand einer Zersetzungszelle und m die Anzahl derselben, so hat man für die Stromstärke, falls eine oder m Zersetzungszellen eingeschaltet sind, die Ausdrücke:

$$i_1 = \frac{nk}{nr + w} \quad ; \quad i_m = \frac{nk}{nr + mw},$$

woraus:

Digitized by Google

$$\frac{mi_m}{i_1} = \frac{m(nr+w)}{nr+mw},$$

Da in jeder Zelle die chemische Wirkung proportional ist der Stärke des Stroms, die Summe der in m Zersetzungszellen ausgeübten Wirkungen also auch proportional dem Producte mi_m, die obige Formel aber zeigt, dafs mi_m immer gröfser ist als i_1, so leuchtet ein, dafs die Einschaltung von m Zersetzungszellen in die Batterie beständig vortheilhafter ist als die von einer einzigen, vorausgesetzt jedoch, die von jeder Zersetzungszelle bewirkte Schwächung des Stroms lasse sich, wenigstens annähernd, durch einen constanten Widerstand vorstellen.

Unter dieser Voraussetzung bleibt der Satz immer wahr, was für ein Verhältnifs auch zwischen w und nr bestehen mag.

Ist $nr=w$ wie im Fall des Maximums der Wirkung bei Einschaltung einer einzigen Zersetzungszelle, so wird:

$$\frac{mi_m}{i_1} = \frac{2m}{1+m}.$$

Ist dagegen allgemein $nr=pw$, so wird:

$$\frac{mi_m}{i_1} = \frac{m(1+p)}{m+p},$$

Für $m=\infty$ werden diese Ausdrücke respective:

$$\frac{mi_m}{i_1}=2 \quad ; \quad \frac{mi_m}{i_1}=1+p.$$

Der Gränzwerth, welchem die Summe der chemischen Wirkungen einer Volta'schen Batterie durch fortgesetzte Vermehrung der Zersetzungszellen beliebig genähert werden kann, ist also im ersten Fall das *Doppelte*, und im andern das $(1+p)$fache derjenigen Wirkung, die man bei Einschaltung einer einzigen Zelle erhält.

Es schien mir von Interesse diese Folgerungen aus der Theorie durch ein Experiment zu prüfen. Ich wählte dazu vier, in allen Stücken einander gleiche Zersetzungszellen, bestehend aus gesättigter Kupfervitriollösung und

Digitized by Google

Kupferplatten, und schaltete deren successiv eine, zwei, drei, vier in den Kreis einer aus zwei Grove'schen Ketten gebildeten Batterie ein. Die Messung der diesen vier Fällen entsprechenden Stromstärken i_1, i_2, i_3, i_4 ergab folgende Werthe:

$$i_1 = sin\ 34^\circ\ 47' = 0{,}57047$$
$$i_2 = sin\ 25\ \ 46' = 0{,}43471$$
$$i_3 = sin\ 19\ \ 19 = 0{,}33079$$
$$i_4 = sin\ 16\ \ 12 = 0{,}27899$$

woraus:

$$i_1 = 1\ ;\ \frac{2i_2}{i_1} = 1{,}524\ ;\ \frac{3i_3}{i_1} = 1{,}739\ ;\ \frac{4i_4}{i_1} = 1{,}956.$$

Obwohl die Schwächung, welche eine aus Kupferlösung und Kupferplatten gebildete Zersetzungszelle in dem Strom einer Volta'schen Batterie hervorbringt, sicher nur zum Theil auf einem Widerstand, und nicht einmal auf einem ganz constanten Widerstand beruht, so sieht man doch, dafs der Totaleffect mit der Voraussetzung eines solchen Widerstandes in der Hauptsache übereinkam. Man sieht, dafs die Summe der chemischen Wirkungen mit der Zahl der Zersetzungszellen stieg, und schon bei vier Zellen fast das Doppelte von derjenigen Wirkung war, welche bei Einschaltung einer einzigen Zelle stattfand.

Die Erscheinung hat noch ein besonderes Interesse in Bezug auf die Lehre, nach welcher der galvanische Strom aus der Auflösung des Zinks entsteht, und die Wirkung desselben »*abhängt von dem Kampf der Kräfte an den Orten der Elektricitätserregung und der Elektrozersetzung*« [1]).

Nach dieser Lehre, sollte man meinen, müfste der Totaleffect in Bezug auf die Ursache desto kleiner seyn, je gröfser oder zahlreicher die an den Orten der Elektrozersetzung zu überwindenden Kräfte sind. Die vorste-

1) S. Faraday in d. Ann. Bd. XXXV S. 244 §. 1011.

Digitized by Google

stehenden Versuche aber zeigen, dafs dieser Effect zunimmt mit der Gröfse oder Anzahl dieser Kräfte. Es bestand nämlich die angewandte Batterie aus zwei Plattenpaaren; es wurde daher, als *eine* Zersetzungszelle eingeschaltet war, von *zwei* Atomen Zink in den Erregerzellen so viel Elektricität entwickelt als zur Fällung von *einem* Atom Kupfer nöthig war. Bei Einschaltung von *zwei, drei* und *vier* Zersetzungszellen fällten dagegen *zwei* Atome Zink respective *zwei, drei* und *vier* Atome Kupfer auf die negativen Platten, und zugleich oxydirten sie eben so viele an den positiven. Der Versuch hätte leicht noch weiter ausgedehnt werden können; allein schon so, wie er da ist, liefert er den Beweis, dafs ein Atom Zink durch die angeblich bei seiner Auflösung entwickelte Elektricität eine ganz unbegränzte Anzahl von Kupferatomen reduciren und oxydiren kann. Wie diefs aber mit jener Lehre zu vereinbaren sey, ist nicht wohl einzusehen.

Die Zunahme des chemischen Totaleffects mit der Zahl der Zersetzungszellen ist, wie schon erwähnt, an kein besonderes Verhältnifs des Widerstands in der Batterie zu dem in diesen Zellen gebunden; allein es wird erfordert, dafs der Widerstand in den letzteren ganz oder beinahe constant sey, und keine zu bedeutende oder zu veränderliche Polarisation der Platten stattfinde. Wo diese Bedingung nicht erfüllt ist, bleibt auch jene Zunahme aus, oder es tritt statt deren eine Abnahme auf.

Diefs ist in der Regel bei der Wasserzersetzung der Fall. Wie stark bei ihr die erwähnte Abnahme werden könne, davon giebt noch die auf S. 285 mitgetheilte Reihe von Messungen ein deutliches Beispiel. Man sieht, dafs die Einschaltung der zweiten Zersetzungszelle mit Eisenplatten und Aetzlauge den Strom weit unter die Hälfte, nämlich auf $\frac{1}{45}$ derjenigen Stärke herabbrachte, die er bei Einschaltung einer einzigen Zelle dieser Art besafs. Gemeinschaftlich zersetzten die beiden Zellen also nur

Digitized by Google

$\frac{1}{24}$ von derjenigen Wassermenge, welche eine derselben für sich in der nämlichen Zeit zerlegte.

Man darf indefs nicht glauben, dafs diese Abnahme des Totaleffects eine Nothwendigkeit bei der Wasserzersetzung sey. Wenn man die Flüssigkeit und die Platten in den Zersetzungszellen von solcher Natur nimmt, dafs keine bedeutende Polarisation auftreten kann, so zeigt sich auch bei der Wasserzersetzung mi_m mit derselben Bestimmtheit gröfser als i_1, wie vorhin bei der Zersetzung der Kupfervitriollösung zwischen Kupferplatten.

Zum Belege dessen theile ich hier folgenden Versuch mit, der auch beweist, dafs man mit einem Atome Zink sehr viele Atome Wasser elektrolytisch zersetzen kann. Es diente dazu eine Batterie aus zwei kleinen Grove'schen Ketten, in deren Kreis successiv eine gewisse Anzahl (5, 4, 3, 2, 1) Zersetzungszellen, bestehend aus Zinkplatten und verdünnter Schwefelsäure, eingeschaltet wurde. Die Schwefelsäure enthielt $\frac{1}{25}$ ihres Gewichts an concentrirter Säure. Die Zinkplatten, 1 Zoll breit, $\frac{3}{5}$ Zoll auseinander und $2\frac{1}{2}$ Zoll eingetaucht, waren nicht amalgamirt, wurden also von der Flüssigkeit, und zwar ziemlich lebhaft, angegriffen. Dieser Angriff, der gerade in Absicht lag, um die an Platten von Platin und andern gar nicht oder wenig löslichen Metallen stattfindende und den Strom so aufserordentlich schwächende Polarisation zu entfernen, erlaubte natürlich nicht (wenigstens nicht ohne Umständlichkeit), die Menge des in den Zersetzungszellen, bei verschiedener Anzahl derselben, sich elektrolytisch entbindenden Wasserstoffgases zu bestimmen. Allein man bedurfte auch dessen nicht, da diese Mengen den Stromstärken, welche gemessen wurden, proportional sind.

Nachstehendes waren die Resultate dieser Messungen:

Digitized by Google

Zeit.	Länge des Schliefsdrahts [1]).	Stromstärke.
	Ohne Zersetzungszelle.	
$9^h\,22'$	46″,27	$sin\,68°\,34' = 0{,}93084$
24	56 ,27	$-\,51\;48 = 0{,}78586$
	Mit fünf Zersetzungszellen.	
$9^h\,30$	46″,27	$sin\,20°\,34'$ [2])
40′	46″,27	$-\,27\;35 = 0{,}46304 = i_5$
	Mit vier Zersetzungszellen.	
$9^h\,42'$	46″,27	$sin\,31°\;9 = 0{,}51728 = i_4$
	Mit drei Zersetzungszellen.	
$9^h\,45'$	46″,27	$sin\,35°\,27 = 0{,}57999 = i_3$
	Mit zwei Zersetzungszellen.	
$9^h\,47'$	46″,27	$sin\,42°\,15' = 0{,}67237 = i_2$
	Mit einer Zersetzungszelle.	
$9^h\,49'$	46″,27	$sin\,52°\,24' = 0{,}79229 = i_1$

woraus:

$$i_1 = 1\;;\;\frac{2i_2}{i_1} = 1{,}697\;;\;\frac{3i_3}{i_1} = 2{,}196\;;\;\frac{4i_4}{i_1} = 2{,}612\;;\;\frac{5i_5}{i_1} = 2{,}922.$$

Man sieht also, dafs auch bei der Wasserzersetzung, wenn nur die Polarisation der Zwischenplatten entfernt

1) Zolle Neusilberdraht von $\frac{1}{6}$ Lin. Durchmesser.

2) Ich habe diese Messung nicht zur Rechnung benutzt, sondern nur angeführt, um anzudeuten, dafs die Wirkung in den ersten Minuten eine bedeutend steigende war, ohne Zweifel deshalb, weil der Angriff der Säure auf die vorher blank gescheuerten und mit Fliefspapier abgetrockneten Zinkplatten eine Zeit gebrauchte, um sich vollständig auszubilden. Von $9^h\,38'$ trat ein der Constanz sehr nahe kommender Znstand ein; später wieder eine Neigung zur Abnahme.

Digitized by Google

oder bedeutend geschwächt worden ist, das Product mi_m mit m wächst, d. h. der chemische Totaleffect mit der Anzahl der Zersetzungszellen steigt.

Ueberdiefs lehren die obigen Messungen, dafs im untersuchten Falle die durch die Zersetzungszellen bewirkten Schwächungen des Stroms in der That durch einen constanten Widerstand vorgestellt werden können.

Aus den beiden ersten Messungen findet man nämlich für die elektromotorische Kraft k und den wesentlichen Widerstand r der Batterie die Werthe;

$$k = 50{,}455 \quad r = 7{,}93$$

und daraus mittelst der Formel:

$$i_m(r + 46{,}27 + w_m) = k,$$

für den vorausgesetzten Widerstand w_m der verschiedenen Systeme von Zersetzungszellen:

$$w_5 = 54{,}76 \text{ also } w = 10{,}95$$
$$w_4 = 43{,}34 \text{ - } w = 10{,}83$$
$$w_3 = 32{,}79 \text{ - } w = 10{,}93$$
$$w_2 = 20{,}84 \text{ - } w = 10{,}42$$
$$w_1 = 9{,}48 \text{ - } w = 9{,}48.$$

Nur im letzten Fall (wo blofs eine Zelle eingeschaltet war) wich also, wie man sieht, der Werth von w in merklichem Grade von den übrigen ab. Ob diefs in einer zufälligen Verschiedenheit der Zinkplatten der einen Zelle lag, mufs ich dahin gestellt seyn lassen, da ich unterliefs, die sämmtlichen Platten successive einzeln einzuschalten, auch nicht alle möglichen Combinationen zu zwei, drei und vier mit den Zellen vornahm. Ich glaubte mich dessen um so mehr überhoben, als der Strom, nach Einschaltung der Zersetzungszellen nicht ganz constant war, sondern einige Ungleichförmigkeiten zeigte (vermuthlich durch Unregelmäfsigkeiten im Angriff der Säure auf Zinkplatten), die indefs nicht so grofs waren, dafs man nicht die erhaltenen Resultate als sehr gute Annäherungen betrachten könnte.

Uebrigens will ich nicht behaupten, dafs die Anwendung von Zink in einer sauren Flüssigkeit in den

Digitized by Google

Zersetzungszellen alle Polarisation aus diesen entferne. Sie war im obigen Fall ohne Zweifel vorhanden, wie dieſs schon der Anblick der Platten, von denen die positiven oder Sauerstoff empfangenden weit angegriffener als die negativen aussahen, deutlich zu erkennen gab; allein sie war jedenfalls nur schwach. Ganz anders verhält es sich, wenn die Platten und die Flüssigkeit der Art sind, daſs jene von dieser keinen Angriff oder keine stete Erneuung ihrer Oberfläche erfahren. Dann treten Polarisation und Uebergangswiderstand auf, und die Schwächung des Stroms ist aufserordentlich; dann findet auch der Satz $mi_m > i_1$ keine Anwendung mehr, und das eben ist ein Beweis, daſs diese Schwächung nicht mehr als Wirkung eines constanten Widerstandes betrachtet werden kann, wiewohl umgekehrt, wenn $mi_m > i_1$, damit das Daseyn eines solchen constanten Widerstandes und die Abwesenheit der Polarisation noch nicht bewiesen ist. Faraday hat einen Fall der Zunahme von mi_m mit m beobachtet, wo sicher die Polarisation nicht ausgeschlossen war, da Voltameter mit Platinplatten angewandt wurden [1]); allein es war dabei das p der Formel S. 291 offenbar groſs, und das ist immer der günstigste Fall für besagte Zunahme.

In dem Bisherigen wurde der Fall betrachtet, daſs jedes der m Voltameter einen gleichen und constanten Widerstand w darbot, die Summe derselben also den Widerstand mw. Man kann die Sache aber auch so einrichten, und dieſs ist der zweite hier mögliche Fall, daſs die m Voltameter in Summa den constanten Widerstand w gewähren, und jedes einzelne von ihnen den $m$ten Theil davon.

In diesem Falle hat man, wenn successive ein oder m Voltameter in die Batterie eingeschaltet werden, für die Stromstärke die beiden einander gleichen Ausdrücke:

1) Annalen, Bd. XXXVI S. 523.

Digitized by Google

$$i_1 = \frac{nk}{nr+w} \; ; \; i_m = \frac{nk}{nr+m.\frac{w}{m}} = \frac{nk}{nr+w}$$

folglich:

$$\frac{mi_m}{i_1} = m.$$

Es wird also in diesem Fall, wo die Stromstärke sich mit steigender Anzahl der Voltameter nicht ändert, der chemische Totaleffect geradezu wachsen wie diese Anzahl.

Natürlich gilt der Satz nur unter der Bedingung, dafs der gesammte Widerstand der Voltameter umgeändert bleibe, und jedes derselben einen gleichen Antheil daran habe; allein eben hiedurch erlangt der Satz ein besonderes Interesse, indem er nämlich ein neues Mittel liefert, auf sehr bestimmte Weise zu entscheiden, ob die Schwächung, welche Zersetzungszellen oder Zwischenplatten in dem Strom einer Batterie hervorbringen, blofs herrühre von einem constanten Widerstande oder von der vereinten Wirkung einer Polarisation und eines (constanten oder veränderlichen) Widerstandes. Im ersten Fall mufs nämlich der Uebergang von einer Zersetzungszelle mit einfacher Plattengröfse zu *m* solchen Zellen mit *m*facher Plattengröfse keine Schwächung des Stroms bewirken, im letzteren dagegen eine mehr oder weniger beträchtliche.

Folgender Versuch wird diesem Satze zur Stütze dienen. Ich construirte aus *Zinkplatten* und *verdünnter Schwefelsäure* vier Zersetzungszellen, von gleichen Dimensionen wie die auf S. 294 erwähnten, und blofs darin von ihnen abweichend, dafs die Flüssigkeit nur $\frac{1}{30}$ an concentrirter Schwefelsäure enthielt. Diese wurden in eine aus zwei Grove'schen Ketten gebildete Batterie eingeschaltet, und zwar entweder einzeln, oder so combinirt, dafs sie zwei Zellen von doppelter Plattengröfse darstellten. Für die Stromstärke ohne und mit diesen Zellen ergaben sich dann nachstehende Resultate:

Digitized by Google

Zeit.	Länge des Schliefsdrahts [1]).	Stromstärke.
	Ohne Zersetzungszelle.	
$9^h\,46'$	46″,27	$sin\,60°\,48' = 0{,}87292$
48	56 ,27	$-\,47\,\,23 = 0{,}73590$
	Mit zwei Zellen von doppelter Gröfse.	
$9^h\,56'$	46″,27	$sin\,44°\,17' = 0{,}69821$
$10^h\,\,4$	46 ,27	$-\,44\,\,34 = 0{,}70174$
	Mit einer Zelle von einfacher Gröfse; No. 1.	
$10^h\,\,7'$	46″,27	$sin\,47°\,22' = 0{,}73570$
	Mit zwei Zellen von doppelter Gröfse.	
$10^h\,\,9'$	46″,27	$sin\,44°\,25 = 0{,}69987$
	Mit einer Zelle von einfacher Gröfse; No. 2.	
$10^h\,11'$	46″,27	$sin\,46°\,57' = 0{,}73076$
	Mit zwei Zellen von doppelter Gröfse.	
$10^h\,14'$	46″,27	$sin\,44°\,13' = 0{,}69737$
	Mit einer Zelle von einfacher Gröfse; No. 3.	
$10^h\,17'$	46″,27	$sin\,45°\,58' = 0{,}71894$
	Mit einer Zelle von einfacher Gröfse; No. 4.	
$10^h\,19'$	46″,27	$sin\,44°\,43' = 0{,}70360$
	Ohne Zersetzungszelle.	
$10^h\,37'$	46″,27	$sin\,60°\,40' = 0{,}87178$

Wie man sieht war die Schwächung, welche der Strom der Batterie in den verschiedenen Fällen erlitt, allerdings nicht gleich; sie war bei Einschaltung der einzelnen Zellen von einfacher Gröfse etwas geringer als bei Einschaltung zweier Zellen von doppelter Gröfse,

1) Wie vorhin, Zolle Neusilberdraht von $\frac{1}{8}$ Lin. Dicke. Die Verbindungsdrähte der Zellen waren von Kupfer, fast 0,5 Lin. dick und nur einige Zolle lang, gewährten daher nur einen zu vernachlässigenden Widerstand.

Digitized by Google

doch aber im Maximo nicht mehr als um etwa 3,5 Proc. der ursprünglichen Stärke des Stroms [1]). Die Kleinheit dieser Unterschiede kann als Beweis angesehen werden, dafs Zellen, aus *Zinkplatten* und *verdünnter Schwefelsäure* gebildet, den Strom im Wesentlichen nur durch einen constanten Widerstand schwächen, und die Polarisation dabei nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt.

Ganz anders macht sich die Sache, wenn man, statt der Zinkplatten, *Platinplatten* in verdünnter Schwefelsäure als Zersetzungszellen anwendet.

Ein Versuch, unmittelbar nach dem eben beschriebenen angestellt, mit vier Zersetzungszellen, die in allen Stücken, bis auf die Platinplatten, den zuvor angewandten gleich waren, lieferte folgende Resultate:

Zeit.	Länge des Schliefsdrahts.	Stromstärke.
	Mit zwei Zellen von doppelter Gröfse.	
$10^h 45'$	46″,27	$sin\ 0° 19' = 0{,}00553$
	Mit einer Zelle von einfacher Gröfse.	
$10^h 47'$	46″,27	$sin\ 16° 53' = 0{,}29042$
	Mit zwei Zellen von doppelter Gröfse.	
$10^h 50'$	46″,27	$sin\ 0° 18' = 0{,}00524.$

1) Ich habe die vier Zellen einzeln geprüft, um zu sehen, einerseits wie grofs die Verschiedenheit zwischen denselben sey, und andererseits, ob sie so weit gehe, dafs daraus die geringere Wirkung der aus ihnen gebildeten Doppelzelle hergeleitet werden könne. Der Versuch zeigt, dafs diefs nicht der Fall ist; denn selbst die am schwächsten wirkende der einfachen Zellen übertraf noch um etwas die Doppelzelle. Auch habe ich mich durch eine Rechnung überzeugt, dafs die dicken Kupferdrähte, mit welchen die vier Zellen zu den zwei Doppelzellen verknüpft waren, nicht den bei diesen beobachteten Unterschied in der Schwächung hervorzubringen vermochten, sondern höchstens einen von 10′. Uebrigens mufs ich bemerken, dafs der Strom nach Einschaltung der Zellen niemals frei war von kleinen Schwankungen, weshalb auch die Messungen nicht den letzten Grad von Genauigkeit besitzen.

Digitized by Google

Hier also gab eine Zelle von einfacher Plattengröfse einen über funfzig Mal stärkeren Strom als die zwei Zellen von doppelter Plattengröfse, ungeachtet der Leitungswiderstand der Flüssigkeit in beiden Fällen gleich war. Es ist also klar, dafs, neben diesem Widerstand, noch die Polarisation, entweder für sich oder im Verein mit einem veränderlichen Uebergangswiderstand, zur Schwächung des Stroms mitgewirkt haben mufste.

Endlich habe ich noch zu bemerken, dafs wenn man blofs das Wasserstoffgas auffangen will, keine Combination zum Voltameter vortheilhafter ist, als die von (unamalgamirtem) Zink in Aetzlauge (1 Kali + 9 Wasser), wie folgende Messungen zeigen:

Zeit.	Schliefsdraht.	Stromstärke.
	Ohne Zersetzungszelle.	
10^h 5′	36″,27	$sin\ 68°\ 44' = 0{,}93190$
7	46 ,27	- 51 0 = 0,77715
	Mit einer Zelle von Zink in Aetzlauge [1]).	
10^h 15′	36″,27	$sin\ 48°\ 9' = 0{,}74489$
25	36 ,27	- 50 46 = 0,77458
	Mit einer Zelle von Eisen in Aetzlauge.	
10^h 32	36″,27	$sin\ 22°\ 31' = 0{,}38295$.

Die Schwächung durch das Zink entspricht einem Widerstand = 10,2; die durch Eisen einem = 71,98. Von einer so verdünnten Aetzlauge wird übrigens das Zink kaum angegriffen; drei Quadratzoll entwickelten darin in anderthalb Stunden kaum 0,5 C. C. Wasserstoffgas.

IX. *Ueber das Oersted'sche Elektrometer; von F. Dellmann in Kreuznach.*

Schon öfters habe ich es vergebens versucht ein Elektrometer zu construiren, welches mit einer bedeutenden Empfindlichkeit eine grofse Leichtigkeit in der Anfertigung verbände. Die Notizen auf S. 612 und 613 des

1) Jede dieser Zellen von gleichen Dimensionen wie die S. 284.

Digitized by Google

LIII. Bandes dieser Annalen haben mich auf einen Weg gebracht, der mich zum Ziele führte. Zwar ist die Coulomb'sche Drehwage, nach der Weise construirt, wie ich es S. 607 ff. desselben Bandes dieser Annalen angegeben, leicht anzufertigen; soll sie aber eine bedeutende Empfindlichkeit erhalten, so müssen alle Theile so zart und leicht seyn, dafs dadurch wieder bedeutende Schwierigkeiten bei der Herstellung entstehen.

Als ich die erwähnten Notizen las, glaubte ich bald zu erkennen, warum ein so construirtes Instrument leicht empfindlicher gemacht werden könne, als die Torsionswage. Bei diesem Apparate wirkt die Kraft nur auf einen Arm des Wagebalkens, bei jenem auf beide; bei diesem nur auf das Ende des Hebelarmes, bei jenem auf den ganzen Arm. Zwar ist bei jenem Apparate der Wagebalken von Metall, aber eben deswegen kann man ihn auch recht dünn nehmen. In der letzten Verschiedenheit sah ich noch eine Erleichterung in der Anfertigung des Apparates. Da ich aus Erfahrung wufste, wie leicht es ist, die Torsion eines Coconfadens zu überwinden, deren Stärke man noch beliebig klein machen kann; so versprach ich mir von einem Instrumente, nach Art des Oersted'schen construirt, aber statt des Magnetismus des Bügels die Torsion des Fadens angewandt, mit Recht viel. Ich sah die Vertretung des Bügels durch die Torsion des Fadens als einen zweifachen Vortheil an, da durch dieselbe der Wagebalken erleichtert und eine Kraft an die Stelle der seinigen gesetzt wird, die man viel besser reguliren kann.

Mit diesen Ansichten versuchte ich die Construction des Apparates ungefähr in der Weise, wie es in jenen Notizen angegeben ist. Obgleich derselbe ziemlich meinen Erwartungen entsprach, so hatte er doch nicht die Empfindlichkeit, welche erforderlich ist, um die feineren elektrischen Versuche mit Erfolg und Leichtigkeit anstellen zu können, selbst wenn ich zum Wagebalken dünne

Digitized by Google

Grashälmchen nahm. Ich suchte deshalb noch eine andere Einrichtung. Es lag ziemlich nahe, die Kraft, welche den Wagebalken in Bewegung setzt, durch Vergröfserung und Annäherung der wirkenden Oberfläche zu verstärken. Die beiden Arme des zuleitenden Drahtes wurden zu dem Zwecke zickzackförmig, oder gerade und horizontal nach der Mitte des Wagebalkens herumgebogen, doch ohne ganz genügenden Erfolg. Dann schien es zweckmäfsig, ein schmales, auf beiden Seiten metallisches Streifchen Papier horizontal, mit den beiden Flächen in verticaler Richtung, auszuspannen, und den Wagebalken so zu biegen, dafs der eine Arm desselben auf der einen, der andere auf der anderen Seite jenes Streifchens zu hängen komme. Diese Einrichtung mufste einen zweifachen Vortheil gewähren:

1) Mufste die von dem Streifchen ausgehende Kraft auf die ganze Länge des Wagebalkens ununterbrochen wirken;
2) Mufste sich die Elektricität an den Rändern des Streifchens häufen, verdichten, ihre Kraft sich dadurch erhöhen und auf zwei entgegengesetzte Seiten concentrirt werden.

Die Ausführung dieses Gedankens, zum Theil auch auf den Wagebalken durch Plattklopfen desselben übertragen, entsprach ganz meinen Erwartungen. Die bedeutende Empfindlichkeit dieses Apparates, verbunden mit seiner Einfachheit und der Leichtigkeit seiner Herstellung macht mir Freude.

Da Fechner auf S. 225 des LI. Bandes dieser Annalen bemerkt, dafs De la Rive sage: es gelinge so selten, die Elektricität zu zeigen, welche zwei, ohne alle Mitwirkung von Feuchtigkeit isolirt mit einander in Berührung gewesene, heterogene Platten nach der Trennung haben, dafs man keine Theorie darauf bauen könne; und Karsten: diese Elektricität sey so überaus schwach, dafs es oft wiederholter Ladungen des Condensators be-

Digitized by Google

dürfe, um sie am Elektrometer bemerklich zu machen; Parrot: er habe den Volta'schen Versuch über 100 Mal wiederholt, sein condensirendes Goldblatt-Elektroskop habe ihm fast stets Zeichen von Elektricität gegeben, aber von der gröfsten Unregelmäfsigkeit: so mufs wohl ein Instrument für experimentirende Physiker einiges Interesse haben, welches jene Elektricität *ganz entschieden ohne Condensator* zeigt, und von Jedem nach der unten folgenden Beschreibung leicht angefertigt werden kann. In der That, meine 2½zölligen Platten, mit denen ich die Volta'schen Grundversuche sämmtlich angestellt habe, zeigen, obgleich sie schlecht zubereitet sind, die obige Elektricität auch bei feuchtem Wetter an dem neuen Apparate *sehr deutlich.*

Ich bedauere, die Empfindlichkeit dieses Instrumentes mit der eines Säulen-Elektrometers nicht vergleichen zu können, da ich kein solches besitze. Es wird deshalb nicht überflüssig seyn, hier noch einige Erscheinungen meines Apparates anzugeben.

Wenn ich demselben etwas Elektricität mittheile, so wirkt eine gewöhnliche, auf Tuch einige Mal geriebene Siegellackstange noch in einer Entfernung von 3 bis 4 Fufs merklich darauf ein. Meine 2½zölligen Erregerplatten zeigen sich, wenn sie auf alte, glatte Wachsleinwand, auf gefirnifstes Holz oder auf Papier gelegt werden, imsehr deutlich — elektrisch. Ein Messingscheibchen von 1½ Zoll Durchmesser bringt, eben auf Wachstaffet gedrückt, den Wagebalken zu einer Abstofsung von 60 bis 70 Grad mit — Elektricität, einige Male leicht darüber gestrichen, zu etwa derselben Entfernung mit + Elektricität. Stelle ich auf den Deckel des aufgeschraubten Condensators ein Stückchen Holzkohle von der Gröfse einer Wallnufs, welches ich an der Lampe angezündet habe; so brauche ich nur ein Paar Secunden mit dem Löthrohr darauf zu blasen (während dessen ich den Collector mit dem Finger berühre), um den Wagebalken eine Bewegung von 20 bis 40 Grad mit + Elektricität

Digitized by Google

machen zu sehen. Bringe ich über den Collector sechs Glasplatten, welche unter sich und vom Collector durch ½zöllige Lackstützen getrennt sind; so wirkt die geriebene Siegellackstange noch merklich ein, wenn sie 1½ bis 2 Fuſs über die oberste Scheibe gehalten wird. Halte ich in die Nähe des einen Endes eines isolirten, dicken, mehrere Zoll langen Drahtes die geriebene Lackstange, bringe während der Zeit an demselben Ende mit dem Draht eine kleine, isolirte Korkscheibe in Berührung, die ich während dieser Berührung nicht mit dem Finger betaste, so zeigt sie sich stark + elektrisch. Zwei Erregerplatten vermögen nach einmaliger Berührung eine Bewegung des Wagebalkens von 30 bis 40 Grad hervorzubringen. Nach frischem Abreiben der Platten, welches gewöhnlich auf einem mit Sand bestreuten Brette, häufig auf dem Fuſsboden geschieht, habe ich bei dem Versuch, bei welchem eine der Platten aufgeschraubt und diese von beiden Seiten berührt wird, nicht selten Ausschläge von 60 bis 70 Grad erhalten. Die schon während der Berührung freie Elektricität sammelt mein Condensator in einer Menge, die gewöhnlich eine Bewegung von 30 bis 40 Grad hervorbringt.

Ich gehe nun zur Beschreibung der Anfertigung des Apparates über, bemerke aber zuvor, daſs ich den Oersted'schen Bügel, den Magneten, mit meinem Instrumente zu verbinden gesucht habe, sowohl indem ich die Torsion des Fadens mit der Kraft der Elektricität gegen den Magnetismus, als auch indem ich diesen mit der Elektricität gegen die Torsion wirken lieſs; aber ohne Vortheil, wie ich erwartete. Je mehr Kräfte man zusammenwirken läſst, desto schwieriger ist ihre Regulirung. Die Torsion eines Coconfadens aber ist so leicht zu reguliren, daſs darin so leicht keine Kraft sie überbietet. Die Kraft der Magneten (über die ich nächstens einige Versuche in diesen Annalen mitzutheilen gedenke) wird von ihr in dieser Hinsicht bedeutend übertroffen.

Auf der unteren Seite des Deckels eines weiſsen,

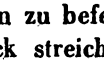
Digitized by Google

mehrere Zoll hohen und weiten Glases mit weiter Mündung befestigt man auf irgend eine Weise einen Draht, der am unteren Ende mit Lack überzogen ist, und einige Zoll tief in das Glas hinabreicht. Ihm diametral gegenüber geht ein anderer Draht isolirt durch den Dekkel, und ist am unteren Ende, mit dem er eben so weit, wie jener, hinabreicht, mit einer feinen Säge etwa $\frac{1}{7}$ Linie tief eingeschnitten. Oben trägt dieser Draht den Collector. Zwischen den unteren Enden wird das Streifchen Metallpapier ausgespannt, indem man es an der einen Seite festklebt, an der andern in den Einschnitt bringt. Damit es aus diesem nicht herausfalle, schmilzt man an das Ende ein Lackkügelchen. Man schneidet sich das Streifchen mit der Scheere, damit die Ränder scharf werden, von einem Stücke ab, welches man sich durch Zusammenkleistern zweier Stücke gebildet hat. Es ist am besten $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{6}$ Linie breit. Solche von gröfserer Breite sind nicht so empfindlich, was ich durch Versuche ermittelte. Hierin liegt die Bestätigung der im XXXXI. Bande, S. 232, dieser Annalen ausgesprochenen Ansicht Fechner's, dafs die schmalen Goldblättchen beim Säulen-Elektrometer defswegen empfindlicher seyen, weil auf ihnen die beiden Regionen der am Rande angehäuften Elektricität näher zusammentreten und dadurch ihr ganzer elektrischer Zustand erhöht wird, in ähnlicher Weise, wie in Capillar-Röhren viele Flüssigkeiten höher stehen. Bei meinem Apparate ergiebt sich diese Ansicht leicht, da die Schwere des Streifchens nicht mit in's Spiel der Erscheinungen tritt, und die Verschiedenheit der Oberflächen bei ihm noch weniger in Betracht kommt, als beim Säulen-Elektrometer, weil die Oberfläche des zuleitenden Drahtes noch gröfser ist.

In der Mitte des Deckels befindet sich ein Loch, in welchem ein Kork steckt mit einem Drahte, der unten ein Häkchen hat, an dem der Coconfaden mit dem Wagebalken hängt. Diesen anzufertigen macht die meiste

Digitized by Google

aber doch nicht bedeutende Schwierigkeit, wenn man Folgendes wohl beachtet.

Zuerst biegt man ein dünnes Drähtchen (ich nahm die Messingsaite No. 12) von 2 bis 3 Zoll Länge, wie die Figur  zeigt. Dann schiebt man ein kleines Scheibchen Hollundermark oder Kork daran, und zwar bis in die Biegung. Hierauf ist der Wagebalken am Coconfaden zu befestigen, wozu das Scheibchen dient. Zu dem Zweck streicht man die erweichte Stelle eines Stücks Lack etwa einen Zoll lang am Faden vorbei, so dafs derselbe in den Lack kommt. Nun erwärmt man das am Coconfaden sitzende Stück des Lackfadens am freien Ende, so dafs der Lack allmälig zu einem Kügelchen zusammenschmilzt, welches man dann schnell mit dem Scheibchen in Berührung bringen mufs, damit es an diesem festklebe. Ohne diese Vorsicht wird man den Wagebalken öfterer auf's Neue ankleben müssen, und dasselbe nicht so leicht bewerkstelligen.

Ist der Wagebalken so weit, so bringt man seine beiden Arme durch Biegen am Bügel in die Richtung, dafs die Verlängerung des einen etwas neben dem andern vorbeigeht, damit sie beide anschlagen können, wenn der eine auf der einen, der andere auf der anderen Seite des Streifchens hängt. Ist beim Aufhängen der Wagebalken nicht im Gleichgewicht oder ist dieses gestört, so läfst es sich durch Verschieben des Scheibchens leicht herstellen. Auch kann man dem Apparate einen Fufs mit drei Stellschrauben geben, um vermittelst dieser Wagebalken und Streifchen leicht in parallele Richtung zu bringen. Das Anschlagen des Wagebalkens wird durch Biegen, Verschieben und Drehen des Drahtes, an dem er hängt, oder auch durch Bewegung des Korks hervorgebracht.

Um den Apparat noch empfindlicher zu machen, namentlich um die Grundversuche Volta's, in denen die auf den Erregerplatten freie Elektricität gezeigt wird,

Digitized by Google

leicht anstellen zu können, bringt man noch durch den Deckel isolirt einen Draht, der einige Linien unter dem Streifchen quer hergeht und an der andern Seite noch etwas in die Höhe reicht. Diesem theilt man vor den Versuchen etwas Elektricität mit, wodurch der Wagebalken schon abgestofsen wird mit entgegengesetzter, gebundener Elektricität. Mit dieser Vorrichtung kann man die Empfindlichkeit fast beliebig weit treiben, wenn man den Querdraht dem Streifchen nähert und den Winkel, den beide (in einer Ebene gedacht) bilden, verkleinert. In dieser Form hat der Apparat Aehnlichkeit mit dem Säulen-Elektrometer, da hier ebenfalls ein dünnes Metallstreifchen sich bewegt, welches von zwei Seiten her so afficirt wird, dafs die geringste Kraft hinreicht, nach der einen oder anderen Seite hin den Ausschlag zu geben. Nur hat man bei meinem Apparate mit dem Losmachen und dem neuen Ankleben eines Goldblättchens nichts zu thun; auch ist die Bewegung des Wagebalkens weit leichter zu beobachten, als die des Goldblättchens, besonders wenn man dem Streifchen die Richtung von der Rechten zur Linken giebt. Zwar ist der Wagebalken schwerer als ein Goldblättchen; aber dafür wirkt auch seine Schwere seiner Bewegung nicht entgegen. Ich bemerke, dafs das Instrument fast alle oben angegebenen Erscheinungen *ohne* diese Vorrichtung zeigt, namentlich gerathen die meisten Volta'schen Fundamentalversuche ohne dieselbe sehr gut.

Wie lang man die einzelnen Stücke des Apparates am zweckmäfsigsten nimmt, darüber belehrte mich Folgendes:

Es ist klar, dafs auf die Länge des Zuleitungsdrahtes nicht viel ankommt, wenn man mit Körpern von gröfserer Oberfläche experimentirt. Arbeitet man aber mit kleineren Körpern, so bedient man sich auch am besten eines kleinen Zuleitungsdrahtes, damit die Dichtigkeit der Elektricität, dem Apparate mitgetheilt, möglichst bedeutend

Digitized by Google

tend ist. Dann leitet man den Draht zweckmäfsig von der Seite her in das Glas. Von bedeutenderem Einflufs mufs die Länge des Wagebalkens seyn. Darüber giebt folgende einfache Rechnung einigen Aufschlufs.

Denken wir uns einen Arm des Wagebalkens in eine gewisse Anzahl Längeneinheiten getheilt, und jede in n gleiche Theilchen, die a heifsen mögen. Setzen wir mit Grund voraus, dafs der Wagebalken und das Streifchen der Länge nach überall gleiche Kraft auf einander äufsern, die für jedes Theilchen m seyn möge, und die wir uns in der Mitte angebracht denken können; so sind die statischen Momente der auf einander folgenden Theilchen der ersten Längeneinheit: $\frac{1}{2}am$, $1\frac{1}{2}am$, $2\frac{1}{2}am$ etc.; die Summe derselben also: $\frac{n^2am}{2}$; die Summe derselben bei der zweiten Einheit: $\frac{3n^2am}{2}$; bei der dritten: $\frac{5n^2am}{2}$ etc. Die statischen Momente der Arme des Wagebalkens verhalten sich also, wie die Quadrate ihrer Längen. Es verhalten sich aber die Entfernungen der einzelnen Punkte dieser Arme, wenn der Wagebalken abgestofsen ist, von den ihnen entsprechenden Punkten des Streifchens, wie ihre Entfernungen vom Hypomochlion, also die Wirkungen dieser Punkte auf einander umgekehrt wie die Quadrate dieser Entfernungen. Durch die Verlängerung wird also der Wagebalken nur schwerer und weniger leicht beweglich. Man mufs ihn deshalb kurz nehmen, aber auch nicht so kurz, dafs der wirksame Theil zum Bügel in einem zu kleinen Verhältnifs stehe. Am empfindlichsten wurde der Apparat gefunden, wenn die Arme des Wagebalkens etwa einen Zoll lang waren.

Will man die in meiner Notiz über die Coulomb'sche Drehwage (Bd. LIII S. 611 dieser Annalen) angegebenen Versuche zur Bestätigung der Biot'schen Theo-

Digitized by Google

rie der Elektricitäts-Vertheilung auf einem isolirten Leiter mit diesem Apparate anstellen, so bedient man sich entweder eines solchen, dessen Zuleitungsdraht von der Seite in das Glas geht, oder man läfst den Wagebalken hinunter zum Querdraht, dessen horizontales Stück dann besser platt geklopft oder auch ein Streifchen Metallpapier ist. In letzterem Falle ist der Draht oben über dem Deckel horizontal nach aufsen umgebogen, damit man eine Lackstange unterhalten kann. Das Hollundermarkkügelchen, welches die entgegengesetzte Elektricität des der Lackstange zugewandten Endes des Zuleitungsdrahtes zeigen soll, hängt mit seinem Faden an einem Drahte, der im Korke steckt.

Zum Schlusse noch die Bemerkung, dafs ich bei den Volta'schen Grundversuchen die Elektricität des Zinks nie anders als positiv und die des Kupfers immer negativ gefunden habe, obgleich ich die Versuche *sehr oft* angestellt und die Elektricität *sehr häufig* untersucht habe. Der beschriebene Apparat könnte wohl wegen der Leichtigkeit seiner Herstellung und Behandlung zur Verallgemeinerung dieser Versuche, und somit auch zur Anerkennung der Contacttheorie etwas beitragen.

X. *Selbstregistrirender Regenmesser; von Dr. Mohr in Coblenz.*

Die Masse des gefallenen Regens ist eine der positivsten Thatsachen der Meteorologie. Die bisher angewandten Methoden bestehen gröfstentheils in dem directen Messen oder Abwägen der auf eine gegebene Fläche, meistens einen Quadratfufs, gefallenen Regenmenge. Wie man immer diese Operation ausführen möge, so giebt sie unstreitig zu vielen Irrthümern und Verlüsten Ver-

Digitized by Google

anlassung; denn da bei jeder einzelnen Messung ein Beobachtungsfehler, indem irgend ein Bruch einer Unze vernachlässigt wird, stattfindet, und auch durch die Benetzung des sammelnden und messenden Gefäfses nothwendig ein Verlust entstehen mufs, dessen Summe immer im selben Sinne ausfällt, so kann man hierin eine mächtige Quelle des Irrthums finden. Nicht selten bleibt auch eine gesammelte Menge des Regenwassers längere Zeit in dem messenden Gefäfse zurück, weil eine sich nicht täglich wiederholende Beobachtung allzu leicht verabsäumt wird. Der selbstregistrirende Regenmesser von Taylor, wie ein solcher im Senkenberg'schen Garten zu Frankfurt a. M. aufgestellt ist, ist mir bekannt, aber von dem meinigen ganz verschieden. Er gründet sich auf die bekannte Erscheinung des hydraulischen Pendels, und fordert, um vollkommen zu seyn, sehr genau gearbeitete und immer leicht gehende Räderwerke. Dadurch ist er in der Ausführung schwierig und kostspielig.

Das Princip meines Ombrometrographs ist der Tantalusbecher, d. h. ein Gefäfs, welches sich von selbst ganz ausleert, wenn es ganz gefüllt worden ist, aber nicht eher. Man hat also nur zu zählen, wie oft ein Tantalusbecher, von bestimmtem Inhalte, ausgeleert worden ist, was durch die zu beschreibende Maschinerie auf das Vollkommenste geleistet wird.

Eine Woulf'sche Flasche, Taf. IV Fig. 4, wird durch folgende Einrichtung zu einem Tantalusbecher. In einen ihrer Hälse *a*, wird luftdicht durch einen Kork ein bis auf den Boden reichendes Bleirohr *b* eingepafst, welches aufserhalb in einen sehr flachen Bogen umgebogen, bis unter den Boden der Flasche reicht. In den andern Hals *c* wird ebenfalls durch einen Kork eine gläserne Einflufsröhre *d* angebracht, welche nothwendig etwas höher als der oberste Punkt der gebogenen Bleiröhre seyn mufs. In diese Röhre mündet direct die vom Auffanggefäfse abgeleitete Bleiröhre *e*.

Digitized by Google

Der Wasserapparat ist in einem Kästchen von Zink enthalten, welches vorn durch eine Glasscheibe geschlossen ist. In demselben befindet sich folgender Mechanismus. Um den festen Punkt *f* kann sich die flache Messingstange *g* innerhalb gewisser Gränzen bewegen. Am einen Ende dieser Messingstange ist ein Becher *h*, der etwa ein Pfund Wasser halten kann, mit seinem obersten Rande befestigt. Dieser Becher enthält nun abermals eine so in den Boden eingelöthete Röhre von Blei, dafs er ebenfalls zum Tantalusbecher wird. An einem Punkte *i* ist eine Stofsstange *k* eingelenkt, welche abwärts auf die Zähne eines gezahnten Rades *l* wirkt. Dieses Rad hat eine beliebige Anzahl Zähne, und geht mit sanfter Reibung auf seiner Axe, so dafs es mit leichter Kraft bewegt werden kann, von selbst aber in jeder Lage stehen bleiben kann. Die Stange *g* hat jenseits des festen Punktes *f* am anderen Ende ein Gegengewicht *m*, welches, wenn der Becher *h* leer ist, denselben mit seinem Stöfser $\frac{1}{4}$ in der Höhe hält, ohne aber ein zu grofses Uebergewicht zu besitzen.

Ein zweites Rad *n* bedeckt schwach den Rand des ersten Rades *l*. Ein auf dem letzteren befestigter senkrechter Stift ist genöthigt im Vorbeigehn einen Zahn des Rades *n* fortzustofsen. Zwei in dem Kasten (oder auf der Axe beider Räder) unbeweglich befestigte Zeiger *pp* zeigen immer den Zahn an, dessen Zahl abgelesen werden mufs. Auf dem Rade *l* sind die Ziffern in der Richtung der Ziffern der Uhr bezeichnet, auf dem Rade *n* laufen sie verkehrt.

Die Bewegung der Stange *g* ist durch Stifte so begränzt, dafs der Punkt *i* eine etwas gröfsere Bewegung als ein Zahn des Rades *l* machen kann, so dafs beim Aufschnappen des Bechers *h* die Stange *k* nothwendig auf den folgenden Zahn des Rades *l* zu ruhen kommt. Man wird nun das Spiel des ganzen Apparates leicht errathen können.

Digitized by Google

Wenn durch die Röhre *e* die Meſsflasche *A* so voll geworden ist, daſs das Wasser in der Röhre *d* höher als der oberste Punkt des Hebers *b* gekommen ist, so stürzt das Wasser in den langen Schenkel des Hebers und derselbe fängt an zu flieſsen. Die Flasche muſs sich nun aus bekannten Gründen ganz entleeren. Ihr Wasser fällt in den Becher *h*, füllt diesen an, und durch den dadurch veranlaſsten Druck sinkt dieser herunter, und die Stange *k* stöſst einen Zahn des Rades *l* hinab. Sobald dieser Becher *h* voll geworden ist, fängt sein Heber ebenfalls an auszufliefsen; allein der Becher kann nicht leer werden, so lange das Wasser der Flasche noch im Flieſsen ist. Wenn dieſs ausgeflossen ist, leert er sich, als Tantalusbecher, ebenfalls ganz aus; das Gegengewicht *m* zieht ihn wieder in die Höhe, und die Stange *k* legt sich auf den folgenden Zahn. Die Anzahl der Zähne ist an beiden Rädern beliebig, man sieht leicht ein, daſs ein Zahn am Rade *n* einen ganzen Umlauf des Rades *l* bedeutet, weil der Stift *o* so angebracht ist, daſs er das Rad *n* eben dann verläſst, wenn der letzte Zahn des Rades *l* gerade seinen Zeiger *p* erreicht hat.

Damit nun aber während der Operation des Ausflieſsens und Registrirens kein Wasser vom Auffanggefäſs in die Meſsflasche flieſsen könne, ist die Zuflufsröhre *e* durch einen Hahn *q* unterbrochen, welcher in dem Augenblick durch seinen Hebel geschlossen wird, wo die Stange *k* durch das ausflieſsende Wasser bewegt wird. Der Zug wird durch einen Bindfaden oder Draht fortgepflanzt. Wenn der Becher *h* wieder in die Höhe steigt, wird auch der Hahn durch ein Gegengewicht wieder geöffnet, das unterdeſs angesammelte Wasser läuft ein, und alles ist bis zum nächsten Ausfluſs bereit.

Die Flasche *A* ist nach Unzen graduirt, so daſs man schwache Regen einzeln ablesen kann.

Ich habe den ganzen Apparat, der kein bloſser Vorschlag ist, sondern auf's Gelungenste arbeitet, in einem

Digitized by Google

Keller angebracht, wo durch die gleichmäfsige Temperatur weder ein Verdunsten noch ein Gefrieren zu befürchten ist. Ich bin niemals genöthigt denselben selbst zu entleeren, das ausfliefsende Wasser versinkt in einer kleinen Senke in den Boden.

Man bestimmt den Inhalt der Mefsflasche am Instrumente selbst, indem man durch die Röhre *e* Wasser einfliefsen und den Apparat spielen läfst. Nachdem er sich ein Mal geleert hat, sind überall diejenigen Mengen Wasser, die durch den Heber nicht aufgesaugt werden können, stehen geblieben, und es fliefst beim zweiten Ausleeren genau so viel Wasser ab, als hinzugekommen ist.

Man läfst nun die Flasche sich einige Mal entleeren, fängt das abfliefsende Wasser in einer tarirten Flasche auf und wägt es genau aus. So erhält man das Gewicht des ausfliefsenden Wassers auf's Genaueste, wobei man durch Wiederholung der Versuche die Zuverlässigkeit des Apparates prüfen kann und einen Mittelwerth vieler Versuche erlangt.

Es sind noch einige Einzelnheiten zu bemerken. — Statt der Woulf'schen Flasche kann man auch eine einhalsige Flasche mit doppelt durchbohrtem Kork anwenden. Jedenfalls ist es ein Vortheil, dafs das Gefäfs an derjenigen Stelle, wo der Heber sich angiefst, eng ist, indem, wenn der Heber auch ein Mal etwas früher oder später ausliefe, diefs in der engen Röhre von keinem Belange seyn kann, während es von Bedeutung ist, wenn die Mefsflasche die Form des Bechers *h* hätte, wo eine Differenz von 1 oder 2 Linien für eine grofse Fläche gälte.

Die Heberröhre mufs sehr stumpf und lang gebogen seyn, weil bei einer scharfen Biegung das Wasser leicht tropfenweis überläuft, ohne den Heber anzusaugen. Aus demselben Grunde darf die Röhre nicht weit seyn, indem sie alsdann ebenfalls übergiefsen kann, ohne dafs die Flasche *A* auslaufen mufs. Meine Röhre hat $\frac{1}{4}$ Zoll

Digitized by Google

lichten Durchmesser. Alle Röhren sind schief abgeschnitten, damit kein Wasser in denselben stehen bleibe. Das Auffangegefäfs wird im Allgemeinen zu klein genommen, indem zum Benetzen der Röhren gleichviel Wasser gehört, es mag 1 Pfund oder 10 Pfund Wasser durchgelaufen seyn. Ich habe ihm eine Fläche von 10 Quadratfufs gegeben; es ist von Zink gemacht, seine Ränder sind durch in den Rand hineingelöthete dreiekkige Leisten von Eichenholz (Fig. 5 Taf. IV) gesteift. Sein Boden mufs sehr abschüssig seyn, weil bei geringerer Abdachung leicht kleinere Mengen in vertieften Stellen stehen bleiben. Für das zum Benetzen des Bodens erforderliche und verloren gehende Wasser weifs ich keine Abhülfe. Ein sehr leichter Regen wird durch keinen Regenmesser, welcher Art er auch seyn möge, abgemessen, weil das zum Benetzen der Bodenfläche nöthige Wasser nicht abfliefst. Wenn es von Interesse ist, die Regenmenge unter mannigfachen Verhältnissen zu messen, so wird sich dieses Instrument, welches man ganz leicht portativ einrichten kann, ganz besonders dazu eignen, indem es keiner Beaufsichtigung bedarf, sich leicht auf einem flachen Dache, einem hohen Schlosse, Berge, oder Garten aufstellen läfst, und in seiner Darstellung sehr wohlfeil ist. Ich habe die Räder auf Zinkblech getheilt und mit einer Blechscheere ausgeschnitten. Sie sind mehr als genau genug.

Ein Hauptvortheil des Princips liegt darin, dafs man im Ganzen nur einen einzigen Beobachtungsfehler machen kann; denn wenn man auch die Masse des Regens für einen bestimmten Monat zu gering abgelesen hätte, so kommt diefs am Ende des Jahres oder bei jeder folgenden Beobachtung wieder ein, da man nicht ausgiefst, sondern Zeiger und alles ruhig stehen läfst, und das hinzugekommene Wasser mit dem vorhandenen oder falsch abgelesenen eine richtige Summe geben mufs. Man hat selbstthätig nichts bei dem Instrumente zu besorgen, als

Digitized by Google

dafs das zweite Rad *n* keinen ganzen Umgang unbemerkt mache. Es steht übrigens nichts im Wege diesem zweiten Rade ebenfalls einen senkrecht auf seiner Ebene stehenden Stift zu geben, welcher bei einem Umgange einen Zahn eines dritten ganz ähnlichen Rades mitnimmt, und dadurch auch die Umgänge des zweiten Rades zählt.

XI. *Vorrichtung zur Erläuterung der Wurfbewegung.*

(Aus einem Schreiben von Hrn. Hauptmann C. Peschel.)

Dresden, 28. Febr. 1842.

— Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir Ihnen die Beschreibung einer Vorrichtung mitzutheilen, durch welche sich die Bahnen geworfener Körper graphisch und bleibend darstellen, so dafs sich dann an den gebildeten Linien die Gesetze dieser Bewegungen sehr leicht und deutlich nachweisen lassen. Ich wurde hauptsächlich dadurch veranlafst einen solchen Apparat zu erlangen, bei welchen der geworfene Körper seine Bahn bleibend beschreibt, weil ich seit einer langen Reihe von Jahren als Lehrer der Experimentalphysik an der K. S. Militair-Bildungsanstalt angestellt, für die, namentlich dem Artilleristen und Ingenieur, so wichtige Lehre der Wurfbewegung eine dergleichen zweckmäfsige Vorrichtung als eine nothwendig zu ergänzende Lücke für den experimentellen Vortrag betrachtete.

Der Hauptheil des Apparates ist eine vollkommen ebene schwarz lackirte Holztafel von etwa 3′ Länge und 2′ Breite, Taf. III Fig. 12. Dieselbe kann einem Notenpulte ähnlich als schiefe Ebene aufgestellt werden, wobei nur darauf zu sehen ist, dafs ihre Längenseiten eine wagerechte Lage erhalten. Die angeführte Zeichnung

Digitized by Google

giebt hiervon eine perspectivische Ansicht. An der unteren Seite *fb* und an der linken *fo* erhält die Tafel eine etwas vorstehende Leiste, an der rechten oberen Ecke bei *a* aber ein ganz kleines Stückchen Leiste, damit der Wurfkörper *a* darauf ruhen kann, und an der rechten Seite entlang ist von *a* abwärts die Skala des freien Falles, wie bei Atwood's Fallmaschine, aufgetragen. Als Wurfkörper bediene ich mich einer messingenen massiven Kugel von ungefähr 1" Durchmesser, welche, damit sie ihre Bahn selbst verzeichnet, mit einer Auflösung von geschlämmter Kreide in Wasser überzogen wird. Um die Bahn des horizontalen Wurfes zu erhalten, wird die Kugel auf das Leistchen bei *a* gelegt und derselben mittelst eines geraden Stabes ein Stofs in der Richtung *ao* ertheilt. Will man aber die Wurfbahn erhalten, die ein Körper beschreibt, wenn er unter irgend einem Höhenwinkel mit dem Horizont fortgetrieben wird, so mufs die Kugel unten bei *b* hingelegt und durch den Stab unter irgend einer Höhenrichtung fortgestofsen werden. An den in beiden Fällen erhaltenen krummen Linien läfst sich dann leicht durch einfache Construction, wie sie auch in der Zeichnung angedeutet sind, nachweisen, da nämlich die auf der schiefen Ebene erfolgenden Bewegungen der Kugel, wobei sie in Folge der stattfindenden Reibung ihre Bahn verzeichnet, bekanntlich nach den Gesetzen des freien Falles vor sich gehen. Ich bediene mich eines dergleichen Apparates seit bereits länger als 10 Jahren, kann mich aber nicht erinnern irgendwo einen solchen beschrieben gefunden zu haben, wo der Wurfkörper seine Bahn bleibend verzeichnete.

Digitized by Google

XII. *Ueber das Atomgewicht des Urans und die Zusammensetzung seiner Oxyde und Salze;* von *Carl Rammelsberg.*

Vor Kurzem hat Péligot die interessante Entdeckung gemacht [1]), dafs der Körper, welchen man bisher für metallisches Uran hielt, eine Oxydationsstufe ist, die weder durch Kohle noch durch Wasserstoffgas reducirt wird, gleich wie sie auch vom Kalium, Plantamour's Versuchen zufolge, keine Aenderung erleidet. Mit Kohle gemengt und in einem Strom von Chlorgas geglüht, gab sie, unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxydgas, ein dunkelgrünes krystallisirtes Chlorür, welches sich unter Erhitzung in Wasser zu einer gesättigt grünen Flüssigkeit auflöste.

Durch Erhitzen dieses Chlorürs mit Kalium stellte Péligot das Metall dar.

Den Chlorgehalt dieser Verbindung fand er $=37{,}1$ Proc., und indem er sie als eine Verbindung von 1 At. Uran und 1 Aequiv. Chlor betrachtet, berechnet er daraus das Atomgewicht des Urans $=750$.

Péligot nimmt an, dieses Chlorür entspreche dem bisher für metallisches Uran gehaltenen Oxyde, welches er *Uran*, das Metall selbst hingegen *Uranium* nennt. Wir werden jenes immer als *Uransuboxyd* bezeichnen. Während es nach jenem Chemiker $=U+O$ ist, ist das Uranoxydul $=4(U+O)+O$, das in den gelben Uranoxydsalzen enthaltene Uranoxyd (bisher $=U^2 O^3$) $=2(U+O)+O$.

Péligot macht nämlich die seltsame Annahme, — und scheint darauf ein grofses Gewicht zu legen, — dafs

1) Diese Annalen, Bd. LIV S. 122; auch Journ. für pract. Chemie, Bd. XXIV S. 442.

Digitized by Google

jenes Suboxyd in den beiden höheren Oxydationsstufen mit Sauerstoff sich gleich einem Metall verbinde, und nennt es deshalb ein *zusammengesetztes Metall.*

Die Sauerstoffmengen würden sich mithin in diesen drei Oxyden des Urans = 4 : 5 : 6 verhalten.

Schon früher mit einer Untersuchung verschiedener Uranverbindungen beschäftigt, habe ich diese Arbeit, durch die Versuche des französischen Chemikers veranlafst, wieder aufgenommen, und will hier nur Einiges mittheilen, was sich unmittelbar auf jene bezieht, indem ich mir die ausführliche Publication meiner Versuche bis zu ihrer gänzlichen Vollendung vorbehalte.

Was Péligot von der Darstellung und den Eigenschaften des grünen Uranchlorürs sagt, habe ich bestätigt gefunden, insbesondere die reichliche Kohlensäureentwicklung, wenn das mit Kohle gemengte Uranoxydul nach vorgängigem Glühen in Wasserstoffgas, wodurch es also in Suboxyd verwandelt ist, in trocknem Chlor erhitzt wird.

Allein das grüne Chlorür entspricht nicht, wie Péligot meint, dem Suboxyde, *sondern dem Oxydul*, von dessen Salzen man bisher keins im reinen Zustande kannte: Seine Auflösung zeigt alle Reactionen der Uranoxydulsalze, insbesondere schlägt Ammoniak daraus ein grünschwarzes Hydrat nieder, welches sich leicht und schnell auswaschen läfst, und nach dem Trocknen im Vacuo über Schwefelsäure reines Uranoxydulhydrat darstellt.

2,02 Grm. dieses Hydrats, verloren, in einer kleinen Retorte geglüht, 0,221 Wasser = 10,94 Proc., ohne ihre Farbe zu ändern. Der Rückstand wurde in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht; er verlor 3,7 Proc., indem sich Wasser bildete, also genau so viel, als Uranoxydul nach Arfvedson's Versuchen, hiebei abgiebt, wenn es sich in Suboxyd (sogenanntes metallisches Uran) verwandelt.

Nach der sogleich anzuführenden Zusammensetzung

Digitized by Google

des Uranoxyduls enthalten dieses und das Wasser in dem Hydrate gleichviel Sauerstoff.

Ich habe die Chlorbestimmung in dem Chlorür mehrfach wiederholt, und stets etwas weniger gefunden, als Péligot angiebt (37,1 Proc.). Folgendes ist das Detail dieser Versuche:

I. 1,624 Grm., in Wasser gelöst, mit Salpetersäure sauer gemacht und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gaben 2,602 Chlorsilber, worin sich, der Reduction in Wasserstoffgas sowohl als dem Glühen mit kohlensaurem Alkali zufolge, 0,58623 Chlor fanden. Nach Ausfällung des Silberüberschusses, und nach der Oxydation der Flüssigkeit durch Erhitzen schlug Ammoniak gelbes Uranoxyd-Ammoniak nieder, welches = 1,2 geglühtem Oxydul war.

II. 1,21 Grm. gaben in gleicher Art 1,754 Chlorsilber, worin sich durch Bestimmung des Silbergehalts 0,4337 Chlor fanden. Das Uranoxydul betrug 0,901.

III. 1,633 Grm. lieferten 2,389 Chlorsilber, worin sich 0,58806 Chlor ergaben; aufserdem 1,22 Uranoxydul.

Die Untersuchung des Chlorsilbers auf seinen Gehalt an Silber war nothwendig, weil es, besonders wenn nicht ziemlich viel freie Salpetersäure zugegen ist, metallisches Silber enthält, indem die Uranoxydulsalze die Silbersalze reduciren.

100 Th. des Chlorürs gaben in jenen Versuchen:

	I.	II.	III.	Mittel.
Chlor	36,10	35,84	36,011	35,983
Uranoxydul	73,89	74,46	74,71	74,35.

Das Chlorür besteht daher aus:

Chlor	35,983	442,65
Uran	64,017	787,514
	100.	

Digitized by Google

Daraus folgt, dafs in dem *Uranoxydul*

787,5 Uran + 100 Sauerstoff

enthalten sind.

Die Zusammensetzung des *Suboxyds* ist nun leicht aus dem bekannten Gewichtsverlust zu berechnen, den das Oxydul beim Erhitzen in Wasserstoffgas erleidet.

Nach Arfvedson und Berzelius hinterlassen nämlich 100 Th. Uranoxydul hierbei 96,44 Th. Suboxyd verlieren also 3,56 Th. Sauerstoff. 887,5 Th. verlieren, also von den 100 Th. Sauerstoff, welche sie überhaupt enthalten, 31,59 Th., so dafs im Uransuboxyd 787,5 Th. Uran mit 100 — 31,59 = 68,4 Th Sauerstoff verbunden sind.

Das gelbe *Uranoxyd* enthält, wie man aus den Versuchen von Arfvedson und Berzelius gleichfalls weifs, um die Hälfte mehr Sauerstoff, als die Quantität beträgt, welche das Oxydul mehr enthält als das Suboxyd. Das heifst, 100 Th. Uranoxyd bestehen aus 94,76 Th. Uransuboxyd + 5,24 Th. Sauerstoff. Nun bestehen aber 94,76 Th. Uransuboxyd nach dem Angeführten aus 87,19 Metall und 7,57 Sauerstoff, so dafs 100 Th. des gelben Oxyds aus 87,19 Th. Uran und 5,24 + 7,57 = 12,81 Th. Sauerstoff bestehen. 787,5 Th. Uran, welche im Oxydul mit 100 Th. Sauerstoff verbunden sind, nehmen folglich im Oxyde 115,7 Th. Sauerstoff auf.

Die Zusammensetzung der Oxydationsstufen des Urans ist daher:

Uransuboxyd	= 787,5	Uran	+ 68,4	Sauerstoff
Uranoxydul	= 787,5	-	+ 100,0	-
Uranoxyd	= 787,5	-	+ 115,7	-

oder:

Suboxyd	= 1181	Uran	+ 102,6	Sauerstoff
Oxydul	= 1181	-	+ 150,0	-
Oxyd	= 1181	-	+ 173,6	-

Bei der Gröfse der Zahlen ist die Abweichung der Sauerstoffmengen von 100 : 150 : 175 so gering, dafs

Digitized by Google

man wohl dieſs Verhältniſs als das wahre betrachten darf.

Es steht also fest, daſs der Sauerstoff sich in den Oxyden des Urans $= 1 : 1\frac{1}{2} : 1\frac{3}{4} = 2 : 3 : 3\frac{1}{2} = 4 : 6 : 7$ verhalte. Péligot nimmt 4 : 5 : 6 an, was offenbar falsch ist, da das Uranoxyd mehr als $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff als das Suboxyd enthält. Jenes Verhältniſs führt nur für diese Verbindungen zu der atomistischen Zusammensetzung der drei höchsten Oxydationsstufen des Mangans, und man hat daher:

Uransuboxyd	$= U + O^2$
Uranoxydul	$= U + O^3$
Uranoxyd	$= U^2 + O^7$.

So auffallend dieſs ist, so folgt es nichts destoweniger aus constatirten Thatsachen.

Danach ist das Atomgewicht des

Urans	$= 3 \times 787{,}5 = 2362{,}5$, und ferner:			
Uransuboxyd	$= 2362{,}5$	Uran	$+ 200$	Sauerstoff
	$= 92{,}195$	-	$+ 7{,}805$	-
Uranoxydul	$= 2362{,}5$	-	$+ 300$	-
	$= 88{,}73$	-	$+ 11{,}27$	-
Uranoxyd	$= 2362{,}5$	-	$+ 350$	-
	$= 87{,}1$	-	$+ 12{,}9$	-

Besonderes Interesse erregt das Verhalten des grünen Uranchlorürs zu Wasserstoffgas. Nach Péligot verliert es $\frac{1}{4}$ seines Chlorgehalts, indem sich ein braunes Subchlorür bildet, welches das Wasser zersetzt, und grün wird.

Leitet man trocknes Wasserstoffgas über Uranchlorür, und erhitzt allmälig zum Glühen, so bleibt ein dunkelbraunes Pulver, indem Chlorwasserstoffgas entweicht. Jenes entwickelt, mit Wasser übergossen, Wasserstoffgas mit Heftigkeit, wobei man eine dunkelgrüne Auflösung von Uranchlorür und eine grünschwarze Abscheidung von Uranoxydul erhält. Der Vorgang ist also nicht so wie Péligot angiebt, sondern das Wasserstoffgas

Digitized by Google

entzieht dem Chlorür $\frac{1}{3}$ seines Chlors; es bildet sich das dem Uransuboxyd entsprechende Subchlorür, und dieses zerfällt mit Wasser ganz einfach in Uranchlorür und Uranoxydul, wie folgendes Schema zeigt:

1 At.	Uranchlorür	=	U+3Cl
-	Wasserstoff	=	H
1 -	Uransubchlorür	=	U+2Cl
1 -	Chlorwasserstoff	=	HCl
3 -	Uransubchlorür	=	3U+6Cl
3 -	Wasser	=	3H+3O
2 -	Uranchlorür	=	2U+6Cl
1 -	Uranoxydul	=	U+3O
6 -	Wasserstoff	=	3H

Ich habe Uranchlorür in Ammoniakgas erhitzt, zunächst in der Absicht, dadurch metallisches Uran zu erhalten, gleichwie dieſs beim Vanadin, Titan u. s. w. der Fall ist. Leitet man das Gas bei gewöhnlicher Temperatur über das Chlorür, so erwärmt sich dasselbe von selbst, und absorbirt einen Theil des Gases ohne sein Ansehen sonderlich zu ändern.

100 Th. Uranchlorür hatten in einem Versuche 5,44 Th. Ammoniak aufgenommen. Ohne Zweifel ist die Verbindung $= UCl^3 + NH^3$; denn eine solche erfordert 5,79 Th. Ammoniak.

Wird die Masse unter fortdauerndem Hinzuleiten von Ammoniak erhitzt und zuletzt geglüht, so bleibt, indem sich viel Salmiak verflüchtigt, ein brauner Körper, ganz von dem Ansehen dessen, welcher durch Behandeln des Chlorürs mit Wasserstoffgas entsteht. In der That ist er mit diesem identisch, Uransubchlorür. Mit Wasser entwickelt er reichlich Wasserstoffgas; man bekommt eine grüne Auflösung von Uranchlorür und eine Abscheidung von Uranoxydul. Dafs das letztere wirklich Uranoxydul ist, davon überzeugte ich mich, indem

Digitized by Google

eine gewogene Menge in Salpetersäure aufgelöst, das Ganze verdampft und der Rückstand geglüht wurde. 100 Th. gaben 100,8 Th.

Ammoniak übt also auf Uranchlorür genau dieselbe Wirkung aus wie Wasserstoffgas.

3 At.	Uranchlorür	$=3U+9Cl$	
4 -	Ammoniak	$=$	$4NH^3$
3 -	Uransubchlorür	$=3U+6Cl$	
3 -	Salmiak		$3ClH+3NH^3$
2 -	Stickgas		N

In dem Folgenden habe ich versucht die von Arfvedson und Berzelius analysirten Uransalze von Neuem zu berechnen, und ihre wahrscheinliche Zusammensetzung anzugeben.

Arfvedson erhielt durch Erhitzen des entwässerten Kaliumuranchlorids in Wasserstoffgas das von ihm als metallisches Uran betrachtete Suboxyd. Jenes Salz mufs folglich Sauerstoff enthalten, und ohne darin mit Péligot ein sauerstoffhaltiges Metall mit Chlor verbunden anzunehmen, ist es viel natürlicher darin eine Verbindung von Chlorkalium mit *basischem* Uranchlorid, d. h. Uranchlorid + Uranoxyd, zu sehen. Da man das Uranoxyd mit fast gleichem Recht *Uransäure* nennen könnte, so hätte man hier ein uransaures Uranchlorid, d. h. eine Verbindung, wie sie auch bei anderen, dem Uran nahe stehenden Metallen, dem Chrom, Wolfram, Molybdän, vorkommt.

Berzelius analysirte dieses Doppelsalz [1]). Ich habe die Uranbestimmung der Analyse nach den früheren Daten corrigirt, in sofern 54,61 Proc. Uranoxydul erhalten wurden. Diese Zahlenwerthe stimmen mit denen

1) Diese Annalen, Bd. I S. 366.

Digitized by Google

nen ziemlich gut, welche aus der beigesetzten Formel berechnet sind.

	Gefunden.	Berechnet.
Chlor	26,48	26,18
Kalium	14,43	14,49
Uran	48,50	49,91
Sauerstoff		4,43
Wasser		4,99
		100.

Die Rechnung ist der Formel:

$$2(7K\dot{C}l + \dot{U}\dot{C}l^7) + 3\dddot{\dot{U}}\dot{H}^7$$

gemäfs.

Schwefelsaures Uranoxyd-Kali.

I. Ist von Arfvedson analysirt. Schwefelsäure und Kali wurden direct bestimmt.

II. Von Berzelius. Erhalten wurden 51,92 Proc. Oxydul. Die Schwefelsäure wurde aus dem Verlust berechnet.

III. Von Demselben untersucht. Hier waren alle Bestandtheile direct bestimmt. Uranoxydul = 50 Proc.

	I.		II.		III.	
		Sauerstoff.		Sauerstoff.		Sauerstoff.
Schwefelsäure	28,68	17,26	27,773	16,62	28,2	16,88
Kali	13,26	2,24	15,833	2,68	14,6	2,47
Uranoxyd	58,06	7,49	52,894	6,82	50,94	6,57
	100.	Wasser	3,500	3,11	6,5	5,78
			100.		100,24.	

Daraus kann man folgende Zusammensetzung für diese Salze ableiten:

Digitized by Google

	I. $2\dot{K}\ddot{S}+\dot{\ddot{U}}\ddot{S}^3$		II. $2(3\dot{K}\ddot{S}+\dot{\ddot{U}}\ddot{S}^3)+7\dot{H}$		III. $3\dot{K}\ddot{S}+\dot{\ddot{U}}\ddot{S}^3+7\dot{H}$
Schwefelsäure	27,50		28,38		27,36
Kali	12,95		16,70		16,10
Uranoxyd	59,55		51,20		49,38
	100.	Wasser	3,72		7,16
			100.		100.

Eine Einmengung des einen Salzes in das andere, die wohl nicht ganz zu vermeiden ist, da keins gröfsere Krystalle bildet, erklärt die einzelnen Differenzen.

Oxalsaures Uranoxyd.

Beide Salze untersuchte **Berzelius**. Vom ersten wurden 64,93 Proc. Suboxyd, vom zweiten 78,25 Proc. Oxydul erhalten.

	I.	Sauerstoff.	II.	Sauerstoff.
Uranoxyd	68,73	8,86	79,72	10,28
Oxalsäure	16,73	11,11	12,36	8,21
Wasser	13,22	11,75	7,92	7,04
	98,68		100.	

Berechnet:

	I. $\dot{\ddot{U}}\dot{C}^3+9\dot{H}$.	II. $\dot{\ddot{U}}\dot{C}^3+5\dot{H}$.
Uranoxyd	69,62	78,73
Oxalsäure	17,39	13,10
Wasser	12,99	8,17
	100.	100.

Essigsaures Uranoxyd.

Von **Péligot** neuerlich untersucht.

Digitized by Google

	Gefunden.	Sauerstoff.	Berechnet.
Uranoxyd	67,30	8,68	67,63
Kohlenstoff	11,27		11,34
Wasserstoff	21,60		1,41
Sauerstoff			11,21
Wasser			8,41
	100,17.		100.

Die Rechnung entspricht der Formel:

$$\dddot{U} + 3C^4H^6O^3 + 6\dot{H}.$$

Kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak.

Dieses Doppelsalz untersuchte ganz neuerlich Delffs [1]). Er erhielt 54,5 Proc. Uranoxydul =55,52 Oxyd.

		Sauerstoff.	$\dddot{U}^2\ddot{C}^7 + 10\dot{N}\dot{H}^4\ddot{C} + 5\dot{H}$
Uranoxyd	55,52	7,16	56,01
Ammoniak	11,33 [2])		11,07
Kohlensäure	23,98	17,38	24,21
Wasser	9,17	8,15	8,71
	100.		100.

Ein Drittel des Wassers ist folglich Krystallwasser, =2,9 Proc. In der That verliert das Salz nach Delffs beim Erwärmen 3 Proc. am Gewicht.

Uranit.

1. Kalk-Uranit.

Berzelius fand in dem von Autun:

1) Diese Annalen, Bd. LV S. 229.

2) = 17,27 Ammoniumoxyd, worin 5,28 Sauerstoff.

Digitized by Google

		Berechnet.
Phosphorsäure	15,17	15,47
Uranoxyd	61,75	62,75
Kalkerde	5,87	6,17
Baryterde	1,56	
Talkerde u. Manganoxydul	0,20	
Wasser	15,45	15,61
	100.	100.

Formel: $\dot{C}a^3\ddot{\dot{P}} + 2\dddot{\dot{U}}\ddot{\dot{P}} + 24\dot{H}$.

2. Kupfer-Uranit.

Nach Berzelius enthält der aus Cornwall:

		Berechnet.
Phosphorsäure	15,57	15,11
Uranoxyd	60,31	61,27
Kupferoxyd	8,44	8,39
Wasser	15,05	15,23
	99,37.	100.

Formel: $\dot{C}u^3\ddot{\dot{P}} + 2\dddot{\dot{U}}\ddot{\dot{P}} + 24\dot{H}$.

Uransaure Salze.

Die Versuche von Arfvedson und Berzelius haben gezeigt, wie schwer, vielleicht ganz unmöglich, die Darstellung bestimmter Verbindungen mit Kali, Baryt und Bleioxyd ist. Aus diesem Gesichtspunkte mufs die Berechnung der vorhandenen Analysen betrachtet werden.

Uransaures Kali, von Berzelius untersucht:

		Sauerstoff.	$\dot{K}^4\dddot{\dot{U}}^3$.
Kali	12,79	2,17	12,66
Uransäure	86,88	11,21	87,34
	99,67.		100.

Digitized by Google

Uransaurer Baryt; *a*) nach Arfvedson, *b*) nach Berzelius:

	a.	$\dot{Ba}\dddot{U}$	*b.*	$\dot{Ba}^3\dddot{U}^2$.
Baryt	14,44	14,99	21,19	20,91
Uransäure	85,56	85,01	78,81	79,09
	100.	100.	100.	100.

Uransaures Bleioxyd, von Arfvedson untersucht:

	a.	$\dot{Pb}^5\dddot{U}$.	*b.*	$\dot{Pb}\dddot{U}^2$.
Bleioxyd	56,86	56,23	13,75	11,39
Uransäure	43,14	43,77	86,25	88,61
	100.	100.	100.	100.

XIII. *Ueber die Dimorphie des Palladiums.*

Das gediegene Palladium kommt in dem Goldsande von Brasilien (*Cornego das Lagens*) und zu Tilkerode am Harze vor.

In Brasilien findet sich das Palladium nach Wollaston, der es entdeckt hat, in kleinen losen Körnern, die aus excentrisch-zusammengehäuften fasrigen Individuen bestehen. Andere Mineralogen geben auch Krystalle an, so führte Leonhard nach Angabe von Sowerby quadratische Prismen und Quadratoctaëder [1]),

1) Ich habe die Quelle, woraus diese Angabe entnommen ist, nicht auffinden können. Leonhard citirt bei Anführung obiger Formen (Handbuch der Oryktognosie, 2. Aufl. S. 703) Thomson's *Annals of philos. XVI p.* 233, aber hier ist von der Form des Palladiums nichts angeführt. Indessen ist diese Angabe Leonhard's in viele Lehrbücher der Mineralogie übergegangen.

Digitized by Google

Mohs das Octaëder ohne weitere Angabe, Breithaupt das Hexaëder hypothetisch an. Es ist indessen nicht unwahrscheinlich, dafs die Form des brasilianischen gediegenen Palladiums das Octaëder oder Hexaëder ist, und dafs sie demnach mit der des gediegenen Platins und Iridiums, und folglich auch mit der des reinen Platins und Iridiums übereinstimmt, da diese Isomorphie auch aus den Verbindungen der Chloride dieser Metalle mit Chlorkalium hervorgeht [1]).

Am Harz findet sich das gediegene Palladium auf kleinen Gängen und Trümmern von Bitterspath, die im Grünstein aufsetzen. Es kommt hier, wie Zinken gezeigt hat, in sehr kleinen, fast mikroskopischen weifsen Krystallen, die aber stark metallisch glänzend sind, auf den Blättchen des gediegenen Goldes aufgewachsen vor. Die Krystalle haben die Form von sechsseitigen Tafeln, und sind parallel der gerade angesetzten Endfläche vollkommen spaltbar. Bei der Kleinheit der Krystalle und der Schwierigkeit, dieselben vollständig zu isoliren, glaubte früher Zinken aus seinen Versuchen entnehmen zu müssen, dafs die Krystalle Selenpalladium wären, überzeugte sich aber später, dafs sie reines Palladium wären [2]). Da nun aus meinen früheren Betrachtungen hervorgeht [3]), dafs auch reines Osmium und reines Iridium in sechsseitigen Tafeln krystallisiren können, so findet die spätere Behauptung von Zinken hierin ihre Bestätigung.

Das Palladium verhält sich also wie das Iridium; es ist nicht allein dimorph, und kann nach Umständen die Form des Hexaëders oder die der sechsseitigen Tafel annehmen, sondern auch, da diese beiden Formen mit denen des Iridiums übereinstimmen, mit diesem iso-

1) Vergl. diese Annalen, Bd. LIV S. 538.

2) Berzelius Jahresbericht, No. XI S. 202.

3) Diese Annalen, Bd. LIV S. 538.

Digitized by Google

dimorph. Wir kennen demnach schon zwei Metalle, welche dimorph sind [1]).

Gustav Rose.

XIV. *Bemerkungen über den Alaun der Thonerde und des Eisenoxyds; von W. Heintz.*

Da ich mich schon seit einiger Zeit mit Untersuchungen über die dem Thonerdealaun analoge und isomorphe Verbindung des schwefelsauren Kalis mit dem schwefelsauren Eisenoxyde, und über die verschiedenen Quantitäten Wasser, welche sie aufzunehmen im Stande ist, beschäftigte, so wurde meine Aufmerksamkeit mit Recht rege durch das auffallende Resultat der Versuche des Hrn. C. Hertwig, welche er in seinem Aufsatz über die Verhältnisse, in welchen die schwefelsaure Kali-Thonerde sich mit dem Wasser verbinden kann, im LV. Bande von Poggendorff's Annalen von S. 99 an beschrieben hat, und nach denen er ein in Octaëdern krystallisirendes, aber nur 14 Atome enthaltendes Salz darge-

1) Berzelius führt zwar in seinem Lehrbuch der Chemie (Uebersetzung von Wöhler, Th. 3 S. 298) auf die Autorität von Seebeck d. ä. an, dafs die Krystalle, die sich beim Erkalten des geschmolzenen Kupfers bilden, nicht zum regulären Krystallisationssystem, wie die des gediegenen Kupfers, sondern zum rhomboëdrischen Systeme gehören, so dafs hiernach also auch das Kupfer dimorph wäre. Jene Angabe beruht aber auf einem Irrthume; sie bezog sich auf ein Stück künstlich dargestellten Kupfers, das sich in der Hermbstädt'schen Sammlung befand, und dessen thermo-elektrisches Verhalten Seebeck untersucht hatte. Ich habe aber das Stück vor dem Verkauf der Sammlung genau untersucht, und mich auf das Bestimmteste überzeugt, dafs die Krystalle reguläre Octaëder sind, wie auch die gestrickte Oberfläche, die das geschmolzene Kupfer beim Erstarren gewöhnlich annimmt, beweist, dafs die Form des auf diese Weise dargestellten Kupfers zum regulären System gehöre.

Digitized by Google

stellt hat. In der Absicht, auch aus dem Eisenalaun die analoge Verbindung zu erzeugen, wenn ich die Angaben des Hrn. Hertwig bestätigt finden würde, suchte ich nach seiner Vorschrift das erwähnte Salz darzustellen, habe es aber durchaus *nicht* erhalten können, obgleich ich streng seinen Angaben gefolgt bin. Ich legte zu dem Ende einige grofse Alaunkrystalle von etwa einen Zoll Axenlänge in concentrirte englische Schwefelsäure, verschlofs das Gefäfs genau und liefs es 14 Tage stehen. Nach dieser Zeit fand sich der Alaun in der Schwefelsäure zu einer kleisterartigen Masse vertheilt. Als darauf Wasser hinzugesetzt wurde, entband sich natürlich Wärme, und aus der dadurch entstandenen Auflösung sonderte sich nach künstlich beschleunigtem Erkalten der gröfste Theil des Alauns als ein Krystallmehl ab. Dieses wurde sehr sorgfältig abgepreſst, in warmem Wasser aufgelöst und zur Krystallisation hingestellt, wodurch sich deutliche Octaëder bildeten. Bis hieher stimmen Hrn. Hertwig's Angaben genau mit den Resultaten meines Versuchs überein. Als aber diese Krystalle der Analyse unterworfen wurden, konnte ich keinen Unterschied zwischen dem Wassergehalt derselben und dem des gewöhnlichen Alauns entdecken. Das fein gepulverte, zwei Stunden lang bei 30° C. in einem hermetisch verschlossenen Gefäfse über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor durch starkes Erhitzen mit vorher sorgfältig durchgeglühtem Bleioxyd 45,9 Proc. Wasser, während der gewöhnliche Alaun 45,5 Proc. enthält.

Um ganz sicher zu seyn, dafs nicht etwa durch die weitere Behandlung des aus der sauren Auflösung niedergefallenen Krystallmehls das Salz mehr Wasser aufgenommen habe, suchte ich jenes, ohne es umzukrystallisiren, zu reinigen. Es wurde deshalb so lange und so sorgfältig zwischen weichem Fliefspapier gepreſst, bis es keine Spur Feuchtigkeit mehr an dieses abgab, darauf nochmals schnell mit Wasser angerührt, davon so viel

Digitized by Google

als möglich gesondert, und auf dieselbe Weise mittelst Fliefspapier mit der gröfsten Sorgfalt getrocknet. Als das Salz darauf einige Zeit in einem gelinde erwärmten Raum über Schwefelsäure gelegen hatte, gab es durch's Glühen mit Bleioxyd einen Verlust von 46,3 Proc., welcher wahrscheinlich deshalb so grofs war, weil Spuren von organischer Substanz, vom Papier abgerieben, darin enthalten seyn mochten.

Aus diesen Resultaten geht unzweifelhaft hervor, dafs in Hrn. Hertwig's Arbeit sich irgend ein Fehler eingeschlichen hat. Ob aber seine Analyse unrichtig sey, oder ob er wirklich ein seiner Angabe gemäfs zusammengesetztes Salz erhalten, und nur das wesentliche Moment, wovon seine Bildung abhängt, in seinem Aufsatze nicht angegeben habe, das läfst sich nicht mit derselben Bestimmtheit entscheiden, obgleich es im höchsten Grade wahrscheinlich ist, dafs der Fehler aus der Analyse herstammt.

Wegen Mangels an Zeit konnte ich die übrigen, von Hrn. Hertwig angegebenen Thatsachen nicht einer directen Prüfung unterwerfen, doch vermag ich indirect einen Theil derselben zu bestätigen, indem meine Untersuchungen des Eisenalauns ähnliche Resultate ergeben haben.

Zuvörderst will ich der Methode Erwähnung thun, welcher ich mich bediente, um von Thonerde freien Eisenalaun darzustellen, was deshalb nothwendig war, weil der käuflich im Handel vorkommende so viel Thonerde enthält, dafs dadurch seine Eigenschaften sehr modificirt werden. Zu dem Ende wurden 5 Th. gepülverter wasserhaltiger Eisenvitriol, 2 Th. gepülverter Salpeter und $2\frac{1}{2}$ Th. englische Schwefelsäure mit einander gemengt, und die Zersetzung des Salpeters, und der dadurch entstehenden Salpetersäure durch gelinde Wärme befördert. Als keine Spur sich entwickelnder salpetrichter Säure mehr bemerkt werden konnte, wurde die Salzmasse in

Digitized by Google

dem drei- bis vierfachen Gewicht Wasser, welches eine Temperatur von 70° bis 80° C. und selbst noch darüber haben konnte, aufgelöst, und nach dem Filtriren die Flüssigkeit zum Krystallisiren hingestellt. Aus der etwa bis 8° erkalteten Auflösung krystallisirte noch nichts heraus, selbst nicht nach einigen Tagen; durch ferneres Abkühlen aber bis 0° und darunter schofs das Salz in schönen grofsen Octaëdern an, welche dadurch, dafs sie immer wieder in die im Wasserbade weiter eingedampfte und wie vorher der Kälte ausgesetzte Auflösung hineingelegt wurden, bis zu solcher Gröfse anwuchsen, dafs ihre Axenlänge fast $1\frac{1}{2}$ Zoll betrug. Diese Krystalle hatten aber, obgleich die Analyse genau mit der Formel $\ddot{S}K + \ddot{S}^3\ddot{F}e + 24\dot{H}$ übereinstimmte, nicht eine weifse Farbe, wie Berzelius angiebt, indem er sagt, der Eisenalaun könne durch die Farbe nicht von dem gewöhnlichen Alaun unterschieden werden, sondern eine blafs violette, welche Farbe natürlich um so deutlicher hervortrat, je gröfser die Krystalle waren. Diefs brachte mich auf die Idee, dafs in dem von mir dargestellten Salze eine Verunreinigung von Mangan enthalten seyn möchte. Es konnte aber in 5 Grammen desselben bei einer quantitativen Analyse, bei welcher das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt wurde, keine Spur von Mangan entdeckt werden. Ich mufs daher glauben, dafs die violette Farbe dem Eisenalaun eigenthümlich ist, und dafs vielleicht Berzelius ein Salz unter Händen gehabt hat, welches, wie das im Handel vorkommende, Thonerde enthielt, wodurch es vollkommen weifs wird. Vielleicht wäre es aber auch möglich, dafs die violette Färbung des Eisenalauns von einer Spur von eisensaurem Kali herrührte.

Das von mir dargestellte Salz unterscheidet sich ferner dadurch von dem käuflichen, dafs es durch sehr gelinde Wärme schon sich bräunt; wenn man nämlich einen kleinen Krystall desselben auf die flache Hand legt,

Digitized by Google

so wird er schnell feucht, und es scheint sich das von Maus zuerst dargestellte braune basische Doppelsalz zu bilden; das käufliche aber wird dadurch nicht verändert. Diese grofse Zersetzbarkeit ist ein Uebelstand, welcher wohl verhindert, dafs dieses Salz rein von Thonerde in den Handel kommt.

Wenn die Mutterlauge des Eisenalauns, welche durch das mehrfache Abdampfen sehr sauer wird (welcher Ueberschufs an Säure nicht zu vermeiden ist, wenn man nicht Gefahr laufen will, das von Maus entdeckte basische Salz statt des neutralen zu erhalten), mit noch etwas Schwefelsäure versetzt und im Wasserbade weiter abgedampft wird, so scheidet sich aus der Flüssigkeit ein weifser pulveriger Niederschlag aus, der aber auch oft aus baumartig an einander gereihten Körnchen, am Boden des Gefäfses dagegen aus einer compacten, ziemlich schwer zu einem Pulver zerdrückbaren Salzkruste besteht. Wird dieser unter dem Mikroskop als nicht krystallinisch erkennbare Niederschlag sorgfältig von der Schwefelsäure abgepreſst, schnell mit Wasser gewaschen, welches ihn zwar vollständig, jedoch erst nach langer Zeit, auflösen kann, und dann mehrmals stark ausgedrückt, so kann man daraus durch Auflösen in wenig Wasser in der Kälte wieder den Eisenalaun in Octaëdern krystallisiren. Auch ergab die Analyse, dafs die Schwefelsäure, das Kali und das Eisenoxyd darin in demselben Verhältnifs zu einander stehen, wie in der krystallisirten Verbindung. Der Wassergehalt dagegen betrug nach einer Analyse 8,5 Proc., nach einer zweiten 9 Proc. Diefs stimmt mit der für drei Atome Wasser berechneten Zahl 8,6 Proc. ziemlich genau überein. Diese Verbindung konnte lange Zeit hindurch bis 100° erhitzt werden, ohne von ihrem Wassergehalt zu verlieren, oder sich braun zu färben.

Wenn man die rückständige Mutterlauge noch ferner im Wasserbade so weit abdampft, dafs das Ganze sich als eine von saurer Flüssigkeit getränkte Salzmasse

Digitized by Google

darstellt, und man dieselbe wie vorher vollkommen von der Säure befreit, so erhält man ein dem eben beschriebenen im Aeufseren ganz ähnliches Salz, welches auch eben so zusammengesetzt ist, nur zwei Atome Wasser weniger enthält. Zwei Analysen ergaben 3,3 und 2,9 Proc. Wasser, wovon die Mittelzahl 3,1 Proc. ist, während die Berechnung 3,05 Proc. ergiebt.

Durch Einwirkung der Wärme auf den krystallisirten Eisenalaun scheint eine Zersetzung desselben hervorgebracht zu werden, und zwar schon bei sehr niedriger Temperatur, zum Beispiel durch die Wärme der Hand, wie schon oben erwähnt worden ist. Wenn man denselben im gepülverten Zustande bei 60° bis 100° über Schwefelsäure trocknet, so wird er feucht, und endlich bleibt durch vollständiges Austrocknen ein braungelbes Pulver zurück, welches im Aeufsern viele Aehnlichkeit mit dem schon mehrmals erwähnten basischen Doppelsalze im verwitterten Zustande hat. Durch Auflösen desselben in Wasser ist es mir zwar gelungen einen Theil des angewendeten Salzes wieder in Octaëdern krystallisirt zu erhalten, doch glaube ich dessen ungeachtet darthun zu können, dafs es nicht als eine unzersetzte Verbindung des schwefelsauren Eisenoxydkalis mit Wasser angesehen werden darf. Wenn man nämlich den Eisenalaun bei gelinder Wärme so weit vom Wasser befreit, dafs er wieder trocken geworden ist, und ihn dann einer Temperatur von 80° bis 100° aussetzt, so entwikkeln sich durch darübergehaltenes Lackmuspapier leicht erkennbare Säuredämpfe, obgleich in sehr geringer Menge. Setzt man ferner eine gewogene Menge desselben, bei gelinder Wärme getrockneten, Salzes viele Stunden lang einer Temperatur von 60° C. aus, und wägt es mehrmals in gewissen Zeiträumen, so findet man, dafs es fortdauernd an Gewicht abnimmt, obwohl nur sehr allmälig. Daraus geht deutlich hervor, dafs freie Schwefelsäure in dem durch Wärme entwässerten Eisenalaun vorhanden

Digitized by Google

ist, welche deshalb so allmälig entweicht, weil sie bei dem angewendeten Wärmegrade eigentlich nicht flüchtig ist, und nur in der Art verdunstet, wie das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Mit den Resultaten meines Versuchs läfst sich nun die Ansicht am besten vereinen, dafs durch die Wärme zwei Atome des neutralen Eisenalauns in ein Atom basisches Doppelsalz ($2\dot{S}\dot{K} + \dot{S}^2\dot{F}e$), ein Atom neutrales schwefelsaures Eisenoxyd und ein Atom Schwefelsäure zersetzt werden. Dafs aber dieses Gemenge verschiedener Stoffe wenigstens zum Theil wieder in neutrales Doppelsalz verwandelt werden kann, ist durch die Anwesenheit der zu seiner Bildung nöthigen Elemente in dem dazu erforderlichen Verhältnifs leicht erklärlich.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs aufser der schon lange bekannten Verbindung des schwefelsauren Eisenoxydkalis mit 24 Atomen Wasser durch Einwirkung der Schwefelsäure noch zwei andere erzeugt werden können, von denen die eine drei, die andere nur ein Atom Wasser enthält, dafs aber durch Wärme stets eine Zersetzung des Salzes selbst hervorgebracht wird.

XV. *Berichtigung einer „physikalisch-historischen Berichtigung."*

Vor etwa zwei Jahren kündigte ich die von Hrn. Roberts am Eisen beobachtete und seitdem mehrmals in den Annalen besprochene Thatsache mit den Worten an: »Hr. R. hat die für die Praxis wichtige Entdekkung gemacht, dafs Zink, combinirt mit Eisen, in verdünnter Schwefelsäure einen weit (bei seinen Versuchen vier Mal) kräftigeren Strom liefert als unter gleichen Umständen eine Combination von Zink und Ku-

Digitized by Google

pfer [1]).« — Durch diese Notiz hat sich nun kürzlich Hr. Prof. Suckow, zu Jena, veranlafst gesehen, in das *Journ. für practische Chemie* (Bd. XXIV S. 418) eine »*physikalisch-historische Berichtigung*« einzurücken, die also beginnt: »Da diese Ankündigung einer längst bekannten Thatsache Vielen, namentlich jüngeren Lesern, wie die Darlegung einer Neuheit erschienen ist, so finde ich es für nothwendig, ferneren Täuschungen durch eine wörtliche Wiederholung einer auch schon in Gilbert's Annalen, Bd. XXVIII S. 475 erwähnten und zuerst in den Intelligenzblättern der Jena'schen Allgem. Literaturzeitung, Jahrg. 1808, bekannt gemachten Angabe des seligen Prof. Göttling vorzubeugen.« Es wird nun aus letzterer Quelle, S. 170, die Angabe mitgetheilt, in der es heifst: G. habe das Kupfer der galvanischen Säule mit Nutzen gegen blofses Blei vertauscht, und (unmittelbar darauf) »*um nun auch das viele Zink, dessen die gegossenen gröfseren Zinkplatten bedürfen, zu ersparen*, sey G. auf den Gedanken gekommen, *Eisenblechtafeln zu verzinken*«; diefs sey geglückt, und er habe aus solchen Tafeln von 54 Zoll Flächen, geschichtet mit in Salmiakwasser befeuchteten Pappscheiben, eine Säule erbaut, welche Gold- und Silberblättchen schnell und lebhaft entzündete, in Wasser eine starke Gasentwicklung gab, Kali zerlegte u. s. w. — Dann wird noch die erwähnte Stelle aus Gilbert's Ann. hinzugefügt, welche lautet: Im Intelligenzblatt u. s. w. vom 6. Apr. 1808 zeigt Prof. G. in Jena an, dafs sich grofsplattige elektrische Säulen mit sehr geringem Aufwand aus Eisenblechtafeln, die an einer Seite verzinkt sind, errichten lassen u. s. w.

Hierauf habe ich zunächst zu erwidern, dafs die erstere Angabe gar nichts für die »Berichtigung« beweist, da sie die Construction der Säule ganz im Unklaren läfst. Aus dem Zusammenhang kann nur vermuthet werden,

1) Annalen, Bd. XXXXIX S. 532.

Digitized by Google

sie sey, der *Zink-Ersparung* wegen, aus *an beiden Seiten verzinkten Eisenblechtafeln* und Platten von *Blei* oder *Kupfer* erbaut gewesen. Die zweite Angabe lautet nun freilich anders: ihr zufolge bestand die Säule blofs aus Eisentafeln, die *an einer Seite* verzinkt waren. Man mufs indefs wissen, dafs Gilbert seine Angabe aus der nämlichen Quelle schöpfte, aus der die erstere genommen ward (das Intelligenzblatt u. s. w. vom 6. Apr. 1808 enthält eben die Seite 170 desselben Jahrgangs), und dafs (wie ich selbst mich durch den Vergleich überzeugte) die Worte: *an einer Seite* ein zwar wohlgemeinter, aber lediglich von ihm erfundener Zusatz sind, um wenigstens Sinn in die Beschreibung zu bringen.

Indefs, wenn auch der selige Göttling i. J. 1808 aus Zink und Eisen eine Säule erbaute, die eine gute Wirkung that: was hätte diefs mit Hrn. Roberts Entdeckung zu schaffen? Für Hrn. R. wurde blofs die Beobachtung geltend gemacht, dafs der Strom einer mit Schwefelsäure geladenen Zink-Eisen-Kette bedeutend stärker sey als der einer ähnlichen Zink-Kupfer-Kette; darüber findet sich aber bei Göttling nichts, läfst sich auch nichts aus seinen Angaben herleiten, da nicht einmal gesagt ist, aus wie vielen Plattenpaaren die Säule zusammengesetzt war. Was lehrt demnach die angebliche Berichtigung? — Schwerlich etwas anderes, als dafs Hr. Prof. Suckow sich zwiefach in einer Täuschung befindet, die weit reeller ist als die, welcher er vorzubeugen sich berufen fühlte!

Will man einmal Hrn. Roberts die Priorität seiner Entdeckung streitig machen, so kann es viel gegründeter als durch die Berufung auf Göttling geschehen. Ich will nicht reden von Daniell, der schon dieselbe Beobachtung machte, sie aber widerrief (Ann. Bd. XXXXII S. 267), und deshalb auch später, verständig genug, keine Reclamation erhob; auch nicht von De la Rive, der analoge Beobachtungen für sich in Anspruch nahm, aber

Digitized by Google

schwerlich die am Eisen reclamiren könnte (*Biblioth. univ. S. III T. XXVI p.* 197) [1]), und noch weniger von Sturgeon, der erst nach Roberts mit gleicher Entdeckung hervorgetreten ist, — sondern von Haldane, der bereits i. J. 1800 für die Wirksamkeit der Metalle, bei Combination mit Zink, die absteigende Reihe aufstellte: *Eisen, Kupfer*, Blei, Zinn, Quecksilber (Gilb. Ann. Bd. VII S. 205). Ich denke indefs, die Wiederauffindung einer Thatsache, die 40 Jahre lang von der gesammten physikalischen Welt (selbst der in England, wo nur H. Davy i. J. 1801 einmal von ihr Gebrauch gemacht hat (Gilb. Ann. Bd. VIII S. 309)) unbeachtet und unbenutzt gelassen worden, ist verdienstlich genug, als dafs man ihr nicht gleiche Anerkennung schenken sollte wie der ersten Entdeckung, zumal sie bei dieser gar nicht als besonders merkwürdig hervorgehoben, auch nicht quantitativ festgestellt wurde, was doch beides Hr. Roberts gethan hat. Wer würde wohl jetzt von der Zink-Eisen-Kette sprechen, wenn dieſs nicht geschehen wäre?

Poggendorff.

1) Er beruft sich auf seine Abhandl. in den *Ann. de chim. et de phys.* (1828) *T. XXXVII p.* 253, wo es aber heifst: *Ainsi, dans l'acide sulfurique très-étendu, le fer, qui est moins attaqué que le zinc et qui l'est plus que le cuivre, donne lieu avec chacun de ces métaux à un courant plus faible que celui qui résulte de la réunion du cuivre et du zinc.* Vergl. auch diese Ann. Bd. XV S. 131.

Digitized by Google

1842. ANNALEN No. 3.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LV.

I. *Ueber die latente Wärme der Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten bei deren Siedetemperatur; von Dr. W. Brix in Berlin.*

Schon oft ist die interessante Frage aufgestellt worden, wie die latente Wärme des Dampfes, der aus einer siedenden Flüssigkeit sich bildet, zu den anderen Eigenschaften, und namentlich zu der Dichte desselben sich verhalte, ohne dafs es bis jetzt gelungen wäre etwas Bestimmtes über diesen Punkt zu ermitteln.

Zur Erledigung dieser Frage mufs eine genaue Kenntnifs der latenten Wärmemenge selbst um so wünschenswerther erscheinen, als die Zahl der Flüssigkeiten, welche einen festen Siedepunkt besitzen, und durch ihr chemisches Verhalten zu den nöthigen Apparaten der Bestimmung der latenten Wärme kein Hindernifs in den Weg legen, nur beschränkt ist.

Ich habe mir daher die Aufgabe gestellt, bei soviel homogenen Flüssigkeiten, als ich mir gerade verschaffen konnte, die latente Wärme des bei der jedesmaligen Siedetemperatur sich bildenden Dampfes möglichst genau zu messen.

Es fehlt nicht an Bestimmungen dieser Gröfse, besonders für Wasserdampf. Da indefs die gefundenen Werthe sich vielfach widersprechen, namentlich aber die Art und Weise, wie die betreffenden Versuche angestellt worden, mehrere derselben als ganz unzuverlässig erscheinen läfst, während bei den übrigen nicht zu beurtheilen ist, welchen Grad von Genauigkeit sie besitzen, so

Digitized by Google

schien es mir nicht unangemessen, die Sache einer neuen Behandlung zu unterwerfen.

Bevor ich jedoch von meinen eigenen Versuchen Rechenschaft ablege, werde ich die früheren Untersuchungen kurz besprechen.

Black, welcher in der Mitte des vorigen Jahrhunderts zuerst die Bemerkung machte, dafs bei der Bildung von Wasserdämpfen eine beträchtliche Wärmemenge verschwinde, suchte sich auch über die Gröfse dieser latenten Wärmemenge zu unterrichten. Zu dem Ende setzte er ein kleines mit Wasser gefülltes Gefäfs auf die Deckplatte eines eisernen Ofens, in welchem ein möglichst regelmäfsiges Feuer brannte, so dafs näherungsweise angenommen werden durfte, das Gefäfs empfinge in gleichen Zeiten stets ungefähr dieselbe Wärmemenge aus dem Ofen, und verglich die Zeit, welche verging, ehe das Wasser im Gefäfs zu sieden begann, mit der Zeit, innerhalb welcher alles Wasser verdampfte. Im Mittel aus mehreren solchen Versuchen, deren Detail und Berechnung er im ersten Bande seiner »*Lectures on the elements of chemistry*« mittheilt, fand er als Werth der latenten Wärme des siedend heifsen Wasserdampfes 355° R., d. h. er fand, dafs die Wärmemenge, welche in einer Gewichtseinheit Wasserdampf der Temperatur 80° R. latent ist, 355 Gewichtseinheiten Wasser um 1° R. in ihrer Temperatur steigern würde. Diese Bestimmung der latenten Wärme ist jedoch sehr unzuverlässig. In der That hatten auch jene Versuche nicht eigentlich eine Messung der latenten Wärme zum Zweck, sondern sollten vielmehr die Thatsache aufser Zweifel setzen, dafs bei der Dampfbildung Wärme gebunden werde, und Black räumt selbst ein, dafs bei der Unmöglichkeit, sich eine constante Wärmequelle zu verschaffen einerseits, und bei der Unstatthaftigkeit des der Rechnung zu Grunde gelegten Raisonnements andererseits, auf dem dargelegten Wege eine zuverlässige Bestimmung der besprochenen

Digitized by Google

Quantität nicht zu erwarten stehe, weshalb er auch bei einem späteren Experimente, welches er zu diesem Zwecke unter Beihülfe des Dr. Irvine anstellte, statt der bei der Dampfbildung verbrauchten Wärme die bei der Condensation frei werdende maafs.

Er bediente sich bei dieser Operation eines Verfahrens, welches nur als Modification der, zur Bestimmung der specifischen Wärme mit so vielem Glücke angewendeten, Mischungsmethode zu betrachten ist, und welches darin bestand, dafs er an einem gewöhnlichen Destillirapparate die Temperaturerhöhung maafs, welche das die Schlange umgebende Kühlwasser erfuhr, während eine gewisse Menge von Dämpfen sich condensirte.

Von derselben Grundidee sind auch alle späteren Experimentatoren ausgegangen, und wenn sie dessen ungeachtet zu sehr verschiedenen Resultaten gelangt sind, so kann diefs nur in der speciellen Anordnung ihrer Versuche seinen Grund finden. Wollen wir uns also über die Genauigkeit jener Resultate ein Urtheil verschaffen, so müssen wir die Versuche, aus denen dieselben entnommen sind, bis zu den gröfsten Einzelnheiten verfolgen.

Der Versuch kommt im Wesentlichen stets darauf hinaus, dafs man eine bekannte Menge Dampf mittelbar oder unmittelbar mit einer ebenfalls bekannten Menge Wasser mischt, und die Temperatur dieses Wassers vor und nach der Mischung beobachtet. Bezeichnen wir also mit:

a das Gewicht des Kühlwassers,

b das Gewicht des sich condensirenden Dampfes,

T die Temperatur desselben,

t_0 die Temperatur des Kühlwassers zu Anfange des Versuches,

t_1 die Temperatur desselben beim Schlufs des Versuches

ϑ die gleichzeitige Temperatur des Destillates,

endlich mit σ die specifische Wärme der untersuchten Flüssigkeit und mit λ die Wärme, welche im Dampfe

Digitized by Google

der Temperatur T latent ist, ausgedrückt in derselben Einheit wie σ; nehmen wir ferner an, dafs die Erwärmung des Kühlwassers lediglich von der, bei der Condensation der Dämpfe frei werdenden, Wärme herrühre, und dafs diese Wärme auch nur hiezu verwendet werde, und setzen endlich voraus, dafs die Temperatur des Kühlwassers gleichmäfsig vertheilt sey, dafs dieselbe also in den beiden in Betracht kommenden Zeitpunkten durch die Thermometerablesungen t_0 und t_1 richtig angegeben werde, so haben wir die Gleichung:

$$\lambda = \frac{a}{b}.(t_1 - t_0) - \sigma(T - \vartheta). \quad \ldots\ldots (1)$$

In der Wirklichkeit jedoch sind diese Bedingungen nie streng erfüllt, und obige Gleichung liefert daher nur einen Näherungswerth der latenten Wärme, dem verschiedene Correctionen hinzugefügt werden müssen, um ein genaues Resultat zu erhalten. Die Umstände, welche die Berechnung dieser Correctionen nöthig machen, so wie die Vorsichtsmafsregeln, welche angewendet werden müssen, um anderweitige Fehler zu vermeiden, sind ähnlicher Art, wie die, welche bei Gelegenheit der auf dem Wege der Mischung angestellten Versuche über die spec. Wärme schon oft besprochen worden sind. Vorläufig werde ich nur die hauptsächlichsten dieser Fehlerursachen berühren, deren Kenntnifs bei Beurtheilung der einzelnen Versuche von Nutzen seyn dürfte.

Das Rohr, welches die Dämpfe von der Retorte zum Kühlwasser leitet, mufs irgendwo ein mehr oder weniger scharf markirtes Knie haben, so dafs die Flüssigkeitstheilchen, welche aus Dämpfen sich bilden, nachdem dieselben das Knie überschritten haben, und sich jenseits irgendwo niederschlagen, nicht in die Retorte zurückfliefsen können. Das Gewicht dieser Dampfmenge, welche die Biegung des Knies überschreitet, und sich jenseits niederschlägt, wurde oben b genannt. Das Kühlwasser nimmt nun erstens nicht alle bei der Condensation dieses Dam-

Digitized by Google

pfes frei werdende Wärme auf, sondern es wird ein Theil derselben den Wänden des Apparates mitgetheilt, oder strahlt von der Oberfläche des Kühlapparates und des in demselben befindlichen Wassers an die Luft aus; aufserdem findet in den Wänden der Röhre eine Wärmebewegung statt, wodurch je nach der Beschaffenheit des Apparates die Temperatur des Kühlwassers bald gesteigert, bald vermindert wird. Ist nämlich die Biegung der Röhre ganz oder zum Theil vom Kühlwasser umgeben, oder ist sie demselben auch nur sehr nahe, so werden in dem, vom Apparate abgewendeten Schenkel des Knies fortwährend Dämpfe sich niederschlagen, deren latente Wärme zum Theil durch innere Leitung der Röhrenwände dem Kühlwasser zugeführt wird, während die gebildete Flüssigkeit selbst in die Retorte zurückfliefst. Befindet sich die Biegung des Knies in gröfserer Entfernung vom Kühlwasser, so wird diesem keine Wärme von dem jenseits sich condensirenden Dampfe zugeführt; es wird vielmehr die Wärme, welche durch Condensation von Dämpfen in dem vom Knie und dem Apparate begränzten Theile der Röhre frei wird, theils von diesem Röhrenstücke selbst zurückgehalten, theils von demselben der umgebenden Luft mitgetheilt. Die Temperatur des Kühlwassers erleidet also in diesem Falle einen Verlust. Wir wollen in der Folge die Menge der durch innere Leitung der Röhrenwände dem Kühlwasser zugeführten Wärme mit φ bezeichnen, wo also φ bei der erst erwähnten Construction des Apparates einen positiven, bei der andern einen negativen Werth hat. Sey ferner die von den Wänden des Apparates zurückgehaltene Wärme $=\alpha$, und die der Luft mitgetheilte γ, so mufs zu dem nach der Formel (1) aus den Daten des Versuchs berechnetem Werthe der latenten Wärme noch die Correction

$$-\frac{\varphi}{b}+\frac{\alpha}{b}+\frac{\gamma}{b}$$

hinzugefügt werden.

Digitized by Google

Die Erwärmung der unmittelbar mit dem Kühlwasser in Berührung stehenden Apparatstücke, kann, wenn dieselben aus einer gut leitenden Substanz angefertigt und nicht zu dick sind, so in Rechnung gestellt werden, dafs man annimmt, sie erfahren dieselbe Temperaturerhöhung, wie das Kühlwasser, wo also das Gewicht derselben, multiplicirt mit der specifischen Wärme ihres Materials, zu dem Gewichte des Kühlwassers: a zu addiren seyn würde. Ist aber das Gefäfs, worin das Kühlwasser sich befindet, aus einer die Wärme schlecht leitenden Substanz verfertigt, wird also etwa eine gläserne oder porcellanene Schale, eine hölzerne Wanne oder dgl. m. angewendet, so ist diese Art der Bestimmung von α durchaus unstatthaft, und der Werth dieser Gröfse kann alsdann überhaupt nicht wohl ermittelt werden.

Ungleich verwickelter ist die Berechnung der andern beiden Correctionen. Uebrigens ist der Werth von φ sowohl, als der von γ, nach der besondern Beschaffenheit des Apparates, und nach den Umständen der einzelnen Versuche sehr verschieden, meistentheils aber nicht unbeträchtlich. In der That scheint die grofse Verschiedenheit in den Resultaten der sogleich zu berührenden Versuche hauptsächlich in der Vernachlässigung dieser Correctionsglieder ihren Grund zu haben. Ich werde daher, so weit es geschehen kann, bei den einzelnen Versuchen angeben, was zur Vermeidung des einen oder des anderen Fehlers geschehen ist. Sehr zu bedauern ist, dafs ich bei keinem dieser Versuche die nöthigen Daten vorgefunden habe, um die erforderlichen Correctionen nachträglich berechnen zu können.

Kehren wir also zu dem schon berührten Versuche von Black und Irvine zurück. Derselbe wurde mit einem gewöhnlichen Destillirapparate angestellt, und ergab $\lambda = 344^{\circ}$ R. Die Erwärmung des Apparates und die Zuleitung vom Retortenhalse her wurde nicht beachtet; eben so wenig der Wärmeverlust, den der Apparat wäh-

Digitized by Google

rend des Versuches an die Luft erlitten hatte, wiewohl derselbe sehr bedeutend gewesen seyn mufs, da die Dauer des Versuches über zwei Stunden betrug, und überdiefs Black bemerkt, dafs an der Oberfläche des Kühlwassers sichtbare Dampfentbindung stattgefunden habe. Der gefundene Werth ist also wahrscheinlich viel zu klein.

Eine ausgedehntere Reihe von Versuchen stellte Watt an, von denen derselbe in dem Artikel »*Steam*« von Robisons *Mech. Philosophy* (neu herausgegeben von Brewster) ausführliche Nachricht giebt. Er leitete die Dämpfe aus einem gewöhnlichen Theekessel durch ein langes, an der Tülle desselben befestigtes, und von da schräg aufsteigendes kupfernes Rohr, welches an seinem vorderen Ende ein kurzes nach unten gerichtetes Knie besafs, unmittelbar in Wasser, welches sich in einer flachen zinnernen Schüssel befand. Die Erwärmung dieser Schüssel vergafs er nicht in Rechnung zu stellen; den Wärmeverlust aber, den der Apparat durch Strahlung an die umgebende Luft, und durch Verdampfung an der Oberfläche des Kühlwassers erfuhr, hielt er nicht für möglich zu bestimmen, und seine Resultate sind defshalb durchweg zu klein. Schwerer ist zu entscheiden, welchen Werth unser obiges φ bei diesen Versuchen gehabt habe. Watt hatte auch diesen Fehler nicht übersehen, und brauchte die Vorsicht, das kupferne Leitungsrohr mit einem durchbohrten Korke zu verschliefsen; wenn nun, wie ich aus der an dieser Stelle nicht ganz genauen Beschreibung freilich nur vermuthe, nicht das Metall der Röhre selbst, sondern nur der Kork in das Wasser tauchte, so kann die auf diesem Wege ab- oder zugeleitete Wärme nur gering gewesen seyn. Uebrigens schwanken die Resultate der 11 mitgetheilten Versuche, die, wie gesagt, sämmtlich etwas zu klein sind, nur zwischen 410°,8 R. und 428°,4 R. und ihr Mittelwerth beträgt 419°,6 R.

Wir verdanken aufserdem Watt einige Versuche

Digitized by Google

über die in Wasserdämpfen niederer Spannung latente Wärme, welche, wiewohl der Verfasser selbst wenig mit ihnen zufrieden ist, immer noch zu den besten Arbeiten über diesen Gegenstand zu zählen sind, und welche namentlich bei weitem mehr Zutrauen verdienen als die mit grofsem Aufwande angestellten, und ungleich bekannter gewordenen Versuche von Southern und Crighton, denen Watt selbst bescheidener Weise das Wort redet. Eine nähere Beleuchtung dieser Versuche liegt uns zu sehr aus dem Wege.

Eine frühere Angabe Watt's, der zu Folge $\lambda = 533°,3$ R. wäre, erklärt derselbe selbst für ungenau; es ist sogar wahrscheinlich, dafs diese Angabe sich auf Dampf niederer Spannung beziehe; denn er thut ihrer bei Gelegenheit der zweiten Untersuchung Erwähnung, und da er Southern's Ansicht theilte, dafs λ für Dampf jedweder Spannung denselben Werth habe, so mufste es ihm auch unnütz erscheinen, über die Spannung eine Bemerkung hinzuzufügen.

Einen nach demselben Principe angestellten, augenscheinlich aber sehr rohen Versuch, bei welchem der Dampf in eine mit Wasser gefüllte zweihalsige Glasflasche geleitet wurde, erwähnt das chemische Wörterbuch von Klaproth und Wolff (Siehe I. S. 640). Derselbe giebt bei richtiger Berechnung und ohne Anbringung irgend einer Correction $\lambda = 451°,6$. Auch Parrot (Siehe dessen theor. Physik II. S. 54) will auf diesem Wege $\lambda = 339°$ gefunden haben. Bei beiden Versuchen jedoch ist es mir zweifelhaft, ob sie wirklich angestellt, oder vielmehr nur zur besseren Versinnlichung der Lehre vom latenten Wärmestoffe fingirt sind.

An verschiedenen Orten finde ich auch Angaben der latenten Wärme nach Lavoisier und Laplace und nach Gay-Lussac citirt; erstere sollen mit Hülfe ihres Calorimeters $\lambda = 444$, Gay-Lussac aber $\lambda = 440$ gefunden haben. Etwas näheres über diese Versuche

Digitized by Google

zu erfahren, ist mir indefs bis jetzt nicht gelungen. Der letztgenannte Gelehrte hat sich auch mit der latenten Wärme anderer Flüssigkeiten beschäftigt, und theilt bei Ankündigung einer umfassenden Schrift über die Dämpfe (Siehe Gilberts Annalen XLV. S. 333) die Notiz mit, dafs die Wärmemengen, welche in den Dämpfen von siedendem Wasser, Alkohol und Terpenthinöl latent sind, sich zu einander verhalten, wie 1:0,436:0,226. Eine genauere Nachricht von den betreffenden Versuchen scheint jedoch nicht veröffentlicht worden zu seyn.

Rumford wendete seinen Calorimeter auch zur Bestimmung der latenten Wärme an. Die siedende Flüssigkeit befand sich bei diesen Versuchen in einer gewöhnlichen Glasretorte, deren Hals an seinem vorderen Ende sich aufwärts krümmte, und mit Hülfe eines durchbohrten Korkes in der Mündung des Schlangenrohres, die im Boden des ganzen Apparates sich befand, befestigt wurde. — Um den Wärmeverlust γ möglichst zu schwächen, erkältete Rumford vor dem Versuche das Wasser im Apparate bis einige Grade unter der Lufttemperatur, und fuhr dann mit der Destillation so lange fort, bis die Temperatur des Kühlwassers die constante Lufttemperatur ungefähr um eben so viel übertraf, als sie anfangs unter derselben gewesen war. Dabei liefs sich dann wohl annehmen, dafs der Apparat in der ersten Hälfte des Versuches etwa eben so viel Wärme von der Luft empfing, wie er in der zweiten Hälfte verlor, dafs unser γ also nur einen geringen Werth hatte. Die Erwärmung des Apparates selbst wurde nach den oben berührten Principien in Rechnung gezogen. Weniger glücklich war Rumford in der Absperrung der vom Retortenhalse zugeführten Wärme. Da alle hier sich bildende Flüssigkeit in die Retorte zurückkehrte, der Kork aber von den Dämpfen durchzogen ward, und dadurch sehr an Leitungsfähigkeit gewann, so mufste unser φ einen recht bedeutenden positiven Werth gehabt haben, wovon ich mich

Digitized by Google

auch in der That durch Versuche, die ich mit einem ganz ähnlich construirten Apparate anstellte, überzeugt habe. Die aus den Rumford'schen Versuchen sich ergebenden Werthe:

$$\lambda = 455^\circ \text{ R.}$$
$$= 456{,}6$$
$$= 457{,}5$$

sind daher beträchtlich zu grofs. Die Versuche, welche Rumford mit anderen Flüssigkeiten angestellt hat, haben schon defswegen wenig Werth, weil er diese Flüssigkeiten (Alkohol und Schwefeläther) nicht rein anwendete; auch werden die Resultate nur ganz obenhin angegeben (Gilbert in dessen Annalen XLV übersetzt aus Nicholsons Journal Jahrgang 1812). So sagt er, dafs bei verschiedenen, mit Alkohol von 0,818 bis 0,853 spec. Gewicht angestellten, Versuchen λ ungefähr 212 bis 222 betragen habe, und dafs beim Schwefeläther die latente Wärme des aus der siedenden Flüssigkeit sich bildenden Dampfes nur $\frac{1}{4}$ so grofs sey, wie beim Wasser.

Eine Arbeit, die einen grofsen und gänzlich unverdienten Ruf erlangt hat, und deren Ergebnisse in allen physikalischen Werken neben denen der Despretz'schen Untersuchung genannt werden, ist die von Ure (*Philosophical Transactions*, 1818. *II.*). Weniger in der Absicht, die absoluten Werthe der latenten Wärme zu bestimmen, als um die Verhältnisse zu ermitteln, in welchen die latenten Wärmemengen verschiedener Flüssigkeiten zu einander stehen, stellte derselbe eine ziemlich ausgedehnte Reihe von Versuchen an. Die Art der Ausführung war indefs ziemlich roh, da, wie er meint, für seinen Zweck eine grofse Sicherheit der absoluten Werthe nicht gefordert werde. Er destillirte nämlich die zu untersuchende Flüssigkeit aus einer kleinen Glasretorte in eine ebenfalls gläserne Vorlage, welche in ein mit Wasser gefülltes gläsernes Becken gesenkt wurde. Die Wärme, welche theils dieſs Glasbecken aufnahm,

Digitized by Google

theils durch Verdampfung an der Oberfläche des Kühlwassers verloren ging, konnte bei der Berechnung nicht beachtet werden. Ueber die Beschaffenheit der Gröfse, die wir oben φ genannt haben, läfst sich nichts mit Sicherheit muthmafsen. Jedenfalls hat dieselbe einen negativen Werth gehabt, und eigenen Versuchen nach zu urtheilen, die ich mit einem, was diesen Punkt anbetrifft, ähnlich construirtem Apparate anstellte, und bei denen ich φ bestimmte, scheint dieser Werth durchaus nicht unbeträchtlich gewesen zu seyn. Hiernach halte ich die Resultate der vorliegenden Untersuchung durchweg für zu klein. Uebrigens ist sowohl gegen die Wahl des Apparates, als gegen die Anordnung der Versuche noch manches zu erinnern. Bei Anwendung einer gläsernen, wenn auch sehr dünnen Vorlage, findet nämlich, wie ich aus eigener Erfahrung weifs, die Mittheilung der Wärme von der condensirten Flüssigkeit zum Kühlwasser nur langsam statt, so dafs zu Ende des Versuches das Destillat noch eine etwas höhere Temperatur als t_1, besitzt. Wenig Genauigkeit verspricht es auch, dafs bei den vorliegenden Versuchen die Temperaturerhöhung des Kühlwassers so gering, nämlich stets kleiner als 3°, bisweilen sogar nur 0°,7 R. war, wo denn die beim Ablesen des Thermometers unvermeidlichen Beobachtungsfehler und die Mängel des Instrumentes selbst einen zu grofsen Einfluſs auf die gesuchte Zahl erlangen. Was endlich die Berechnung anbetrifft, so bedient sich Ure einer unrichtigen Formel, indem er

$$\lambda = \frac{a}{b}(t_1 - t_0) - \sigma\frac{T - t_1}{2}$$

annimmt statt:

$$\lambda = \frac{a}{b}(t_1 - t_0) - \sigma(T - t_1).$$

Die von ihm mitgetheilten Werthe von λ sind also ganz zu verwerfen. Wollte man, so weit es bei der Ungewifsheit, in der wir uns hinsichtlich der spec. Wärme

Digitized by Google

und der Siedetemperatur der untersuchten Flüssigkeiten befinden, möglich ist, seine Versuche nach der richtigen Formel berechnen, so würden wir erhalten:

Wasser	$\lambda = 394{,}7\ ^{0}$R.
Alkohol	177,3
Schwefeläther	125,6
Terpenthinöl	52,5
Steinöl	57,7
Salpetersäure	219,7
Ammoniak	365,3
Essig	371,6

Schliefslich ist noch zu bemerken, dafs Ure selbst einräumt, die von ihm untersuchten Flüssigkeiten seyen nicht chemisch-rein gewesen.

Die neuste, und ohne Frage gehaltreichste, Arbeit über die latente Wärme der Dämpfe rührt von Despretz her. Das Detail seiner Versuche hat derselbe, so viel ich weifs, nicht veröffentlicht; indefs findet sich manches hierher gehörige in seinem Werke *Traité de physique* und in einer Abhandlung in den *Annales de chimie et de phys. XXIV.* — Sein Apparat unterscheidet sich von dem Rumford'schen Calorimeter nur dadurch, dafs die schlangenförmig gewundene Vorlage das äufsere Gefäfs nicht im Boden, sondern an dem oberen Theile der Seitenwand nahe dem Deckel durchbricht. Das andere Ende dieses Schlangenrohrs tritt an dem unteren Theile dieses Apparates aus demselben heraus, und läfst die condensirte Flüssigkeit in ein untergesetztes Gefäfs fliefsen. Wie Despretz die Wärmezuleitung φ vermieden habe, finde ich nicht berührt; indefs scheint aus der Beschaffenheit der gewonnenen Werthe hervorzugehen, dafs diese Fehlerquelle keinen allzu grofsen Einfluſs gehabt habe. Es ist mir wahrscheinlich, und die vorhandenen Zeichnungen des Apparates widersprechen dieser Vermuthung wenigstens nicht, dafs das Knie des Zuleitungsrohres etwas vor dem Kühlfasse befindlich gewe-

Digitized by Google

sen, und dafs ungefähr dieselbe Wärmemenge, welche von jenseits der Biegung zum Kühlfasse geführt wird, von der Oberfläche der Röhre zwischen dem Kühlfasse und der Biegung an die Luft ausstrahlt.

Die Erwärmung der Gefäfswände wurde nicht vernachlässigt, und für den Wärmeverlust, den wir oben γ genannt haben, wurde zwar keine Correction angebracht, allein es wurde wenigstens die Gröfse dieses Verlustes durch Anwendung des berührten Rumford'schen Kunstgriffes sehr beschränkt. Die Resultate dieser Versuche sind:

Wasser	$\lambda = 424{,}8°$ R.
Alkohol	165,28
Schwefeläther	72,6
Terpenthinöl	61,4

Später änderte Despretz seinen Apparat dahin ab, dafs er die condensirte Flüssigkeit, statt dieselbe abfliefsen zu lassen, in einer nahe am Boden des Apparates angebrachten Erweiterung des Schlangenrohres sammelte, und das Ende der gewundenen Röhre selbst durch den Deckel senkrecht in die Höhe leitete, um der aus dem Innern des Apparates durch die Hitze verdrängten Luft den Austritt zu gestatten. Mit diesem Apparate stellte Despretz eine zweite Versuchsreihe, wenn ich ihn recht verstehe jedoch nur mit Wasserdämpfen an, bei welcher auch eine Correction für den Wärmeverlust des Apparates an die Luft angebracht wurde, und fand $\lambda = 432°$ R., welche Zahl mit der von mir erhaltenen genau übereinstimmt. Wie diese Correction berechnet worden ist, finde ich nicht erwähnt. Es ist zu bedauern, dafs bei diesem Apparate keine Vorrichtung zum Umrühren des Kühlwassers angebracht war; denn gesetzt auch, es liefse sich gegen die Bestimmung der mittleren Temperatur durch ein Thermometer mit langem cylindrischen Quecksilberreservoir nichts einwenden, so ist doch die Temperatur an der Oberfläche des Apparates bei dieser Einrichtung stets

Digitized by Google

eine Function des Ortes und der Zeit, wodurch die Bestimmung der an die Luft ausstrahlenden Wärme sehr erschwert wird.

Andere Untersuchungen über die latente Wärme siedend heifser Dämpfe sind nicht zu meiner Kenntnifs gekommen; die von G. G. Schmidt, Southern, und die von Clemens und Desormes, beziehen sich auf Dampf von anderer als gewöhnlicher Spannung, und gehören also nicht hierher.

Aus den vorstehenden Notizen wird klar geworden seyn, dafs die gröfste Umsicht bei der Wahl des Apparates, und bei der Anordnung des Versuches erforderlich ist, wenn man auf dem Wege der Mischungsmethode (und eine andere Art des Experimentes aufzufinden, habe ich mich vergeblich bemüht) brauchbare Resultate erlangen will. Gewisse Fehler und Unsicherheiten, die von der Beschaffenheit und den Dimensionen des Apparates abhängen, und zu denen auch die oben gerügten gehören, können der Natur der Sache nach nie umgangen werden; daher mufs die Einrichtung des Apparates sowohl, als die Anordnung des Versuches dahin zielen, dafs diese Fehler entweder sehr kleine Werthe erhalten, oder dafs sie berechnet, und durch Anbringung einer Correction compensirt werden können. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, construirte ich, nach Verwerfung mehrerer vorläufigen Versuchsreihen, einen Apparat, dessen nähere Beschreibung ich weiter unten mittheilen werde, und der eine ausreichend genaue Bestimmung der erforderlichen Correctionen erlaubte. Derselbe hat Aehnlichkeit mit dem von Despretz bei seinen späteren Versuchen angewendeten, unterscheidet sich jedoch von demselben durch seine geringeren Dimensionen, durch die abgeänderte Gestalt der Vorlage, so wie auch dadurch, dafs eine Vorrichtung angebracht ist, das Kühlwasser beständig umzurühren.

Digitized by Google

Mit besonderen Schwierigkeiten war die Beseitigung des aus φ entspringenden Fehlers verknüpft. Ich überzeugte mich bald, dafs es eben so wenig gelingen würde, denselben auf so kleine Gränzen zu beschränken, um ihn neben den übrigen Unsicherheiten des Experimentes vernachlässigen zu können, als es möglich war, die nöthige Correction direct zu berechnen; und daher mufste ich mich entschliefsen, den besprochenen Fehler durch Combination mehrerer mit demselben Apparate unter verschiedenen Umständen angestellter Versuche fortzuschaffen. Es ist ersichtlich, dafs φ im Allgemeinen mit der Dauer Z des Versuches zunimmt; φ ist also sicher irgend eine Function von Z; $\varphi = f(Z)$, deren Form und nähere Beschaffenheit von dem jedesmaligen Apparate abhängt. Bezeichnen wir nun den Werth der latenten Wärme, der unter alleiniger Vernachlässigung von φ, also nach Anbringung aller sonst etwa noch nöthigen Correctionen, aus den einzelnen Versuchen sich ergiebt, mit λ_1 so haben wir als wahren Werth von λ

$$\lambda = \lambda_1 - \frac{1}{b} \cdot f(Z).$$

Gelänge es nun $f(Z)$ direct zu bestimmen, so würde jeder einzelne Versuch einen Werth für die latente Wärme liefern, und die Vergleichung dieser verschiedenen Werthe würde ein treffliches Criterium für die Zuverlässigkeit derselben abgeben. Indessen ist, wie schon bemerkt, eine solche directe Bestimmung nicht ausführbar, da φ stets mehrere Constanten enthält, welche auf eine, nicht sicher zu bestimmende, Weise von der Beschaffenheit einzelner Apparatstücke abhängen. Höchstens dürfen wir hoffen, die Form der Function $f(Z)$ ermitteln zu können. Alsdann liefern die einzelnen Versuche Gleichungen, in welchen λ und die Constanten von $f(Z)$ als Unbekannte zu betrachten sind.

Die Combination mehrerer, mit demselben Apparat angestellter, Versuche gestattet also die Elimination jener

Digitized by Google

Constanten und die Bestimmung von λ; und da im Allgemeinen stets mehr Versuche zur Berechnung vorlagen, als Unbekannte in den Gleichungen vorhanden sind, so wurden die wahrscheinlichsten Werthe dieser Unbekannten aufgesucht, durch welches Verfahren die Zuverlässigkeit des für λ sich ergebenden Werthes sehr vermehrt wird. Indefs wäre ein directer Weg die Correction $\frac{\varphi}{b}$ zu bestimmen, wenn ein solcher offen gestanden hätte, ohne Zweifel vorzuziehen gewesen, denn die angedeutete Rechnung stützt sich wesentlich auf die Richtigkeit der Gleichung $\lambda = \lambda_1 - \frac{\varphi}{b}$; setzt also voraus, dafs weder beim Beobachten, noch beim Berechnen der anderweitigen Correctionen ein Fehler begangen sey, eine Annahme, deren Unhaltbarkeit von selbst einleuchtet. Ueberdiefs wird gefordert, dafs das Gesetz, wonach φ von der Dauer des Versuches abhängt, hinlänglich genau bekannt sey. Auch diese Annahme ist nie streng erfüllt; ja es kann sogar bei mancher Construction des Apparates die Form der Function φ nicht einmal näherungsweise mit einiger Sicherheit angegeben werden, und ich mufste den Apparat zu verschiedenen Malen abändern, ehe derselbe in dieser Beziehung den Anforderungen genügte. Da es interessant seyn dürfte, zu sehen, in welcher Art die in Rede stehende Fehlerquelle bei verschiedenen Constructionen des Apparates wirkt, was zugleich zur Begründung eines Urtheils über die oben erwähnten Versuche beitragen dürfte, so werde ich auch diese mifslungenen, vorläufigen Versuche hier kurz berühren.

Bei den ersten Versuchen war das Knie der Röhre, die den Dampf zu der Vorlage leitet, da angebracht, wo dieselbe die Wand des äufseren Gefäfses durchbricht; und in dem äufseren etwas weiten Schenkel dieses Knies wurde der Hals einer kleinen Glasretorte, in welcher die zu untersuchende Flüssigkeit sich befand, mittelst eines durch-

Digitized by Google

durchbohrten Korkes dampfdicht befestigt. Dieser Kork war, um das Einziehen von Wasser zu vermeiden, mit einer Schicht eines Teiges aus Bleiweifs und Kopalfirnifs belegt. Der Retortenhals war also bei diesen Versuchen von dem Metalle des Apparates durch eine Korkschicht getrennt, deren Dicke leicht dadurch verändert werden konnte, dafs man Retorten mit mehr oder weniger dickem Halse anwendete. Zunächst ergab sich aus den mit diesem Apparate angestellten Versuchen, dafs die Wärmezuleitung vom Retortenhalse her durch den Kork durchaus noch nicht aufgehoben wird. Eine Eliminirung von φ in der oben berührten Art, habe ich bei zwei Versuchsreihen unternommen, die ich für zuverlässiger als die anderen halte. Die Dicke der Korkschicht betrug bei der ersten dieser Versuchsreihen 4,1 und bei der andern 2 Par. Lin. Was φ betrifft, so kann dasselbe bei der geringen inneren Wärmeleitungsfähigkeit des Korkes unmöglich der Dauer des Versuches proportional gesetzt werden. Eine angenäherte analytische Betrachtung ergiebt:

$$\varphi = f(Z) = AZ + BZ^2 + \Sigma\ (Ne^{-mZ}),$$

wo N eine Function von m ist, und m der Reihe nach eine der unendlich vielen Wurzeln einer transcendenten Gleichung bezeichnet. Dieser Ausdruck ist für die vorliegende Anwendung viel zu complicirt; ich habe denselben daher durch

$$f(Z) = A_1 Z + B_1 Z^2$$

ersetzt, wo ich also $\Sigma\ (Ne^{-mZ})$ nach den aufsteigenden Potenzen von Z entwickelt und die höheren Potenzen vernachlässigt dachte. Dann lieferte jeder Versuch eine Gleichung:

$$\lambda = \lambda_1 - A_1 \frac{Z}{b} - B_1 \frac{Z^2}{b}$$

in welcher die Werthe von λ_1, $\frac{Z}{b}$ und $\frac{Z^2}{b}$ aus den be-

Digitized by Google

obachteten Elementen bestimmt werden konnten. Diese zwei Systeme linearer Gleichungen waren:

Versuchsreihe I.	Versuchsreihe II.
$\lambda = 439{,}7 - 3{,}4\,A_1 - 32\,B_1$	$\lambda = 451{,}1 - 4{,}6\,A_1 - 41\,B_1$
$437{,}2 - 4{,}3\,A_1 - 28\,B_1$	$487{,}7 - 10{,}9\,A_1 - 170\,B_1$
$435{,}0 - 2{,}5\,A_1 - 17\,B_1$	$443{,}6 - 3{,}8\,A_1 - 38\,B_1$
$444{,}3 - 5{,}3\,A_1 - 32\,B_1$	$460{,}3 - 6{,}8\,A_1 - 75\,B_1$
$435{,}2 - 2{,}8\,A_1 - 15\,B_1$	

In jedem dieser Systeme bestimmte ich die wahrscheinlichsten Werthe von λ, A_1 und B_1 nach der Methode der kleinsten Quadrate, und erhielt so:

$$\lambda = 426{,}7 \begin{cases} A_1 = 2{,}0887 \\ B_1 = 0{,}1536 \end{cases} \text{ und } \lambda = 424 \begin{cases} A_1 = 5{,}0332 \\ B_1 = 0{,}0475 \end{cases}$$

Wenngleich diese Werthe von λ weder unter einander, noch von den später zu erwähnenden Zahlen bedeutend abweichen, so darf ich sie doch nicht als zuverlässig bezeichnen, indem bei der Berechnung der Versuche eine Fehlerquelle ganz übergangen werden mufste. An der vorderen schräg abgeschnittenen Fläche des Korkes nämlich, condensirte sich im Laufe des Versuches eine gewisse Menge Flüssigkeit, welche in die Vorlage flofs, während die frei werdende Wärme zur Erwärmung des Kühlwassers nicht beitrug; die für λ_1 sich ergebenden Werthe sind also durchweg zu klein. Ob aber die Menge der hier sich condensirenden Flüssigkeit von der Dauer des Versuches abhängt, und nach welchem Gesetze? ist mir nicht gelungen zu ermitteln.

Diesem Uebelstande zu begegnen, und um zugleich zu bewirken, dafs φ der Dauer des Versuches proportional angenommen werden dürfte, befestigte ich bei einer neuen Versuchsreihe, wo die Biegung der Röhre abermals bei deren Durchgang durch die äufsere Gefäfswand angebracht war, unter Fortlassung des Korkes, auf dem vorderen Ende des Retortenhalses einen metallenen Ring, der in die Mündung der Vorlage eingeschliffen ward.

Digitized by Google

Allein bei dieser Construction des Apparates fand sich φ so über alle Erwartung grofs (meist übertraf es den Werth der latenten Wärme selbst), dafs bei der Unmöglichkeit, die Zeitdauer Z genau zu bestimmen, aus der vorliegenden Versuchsreihe kein Resultat gezogen werden konnte. Die Werthe von λ waren nämlich:

9357,4	857,7
1119,1	787,3
1064,8	577,8
954,2	755,1
2533,2	706,8
894,2	

Bei noch anderen Versuchen verband ich den Retortenhals durch eine Caoutchoukröhre mit der Mündung der Vorlage, gelangte aber auch hiedurch nicht zum gewünschten Ziele, indem einerseits die innere Leitungsfähigkeit des Caoutchouks sich nicht so gering auswies, wie ich erwartet hatte, und aufserdem die Dicke der durch die Dämpfe erweichten Gummihaut während des Versuches sich änderte, so dafs die Menge der auf diesem Wege zugeleiteten Wärme von durchaus zufälligen Umständen abhängig war.

Günstigere Resultate erhielt ich, wenn das Knie der Zuleitungsröhre aufserhalb des Apparates sich befand, und die Röhre selbst aus Glas verfertigt war. Bei dieser Art der Construction wird, wie wir bereits oben erwähnten, dem Kühlwasser keine Wärme zugeführt, die Temperatur desselben erleidet vielmehr einen Verlust. Da indefs bei der geringen Leitungsfähigkeit des Glases die Biegung sehr nahe am Apparate angebracht werden konnte, so war dieser Verlust im Allgemeinen sehr klein im Verhältnifs zu λ. Auch durfte angenommen werden, dafs derselbe der Dauer des Versuches proportional sey; und die einzelnen Experimente lieferten also Gleichungen der Form $\lambda = \lambda_1 + A \cdot \frac{Z}{b}$, aus denen die Werthe von A

Digitized by Google

und λ durch eine einfache Rechnung erhalten werden konnten.

Eine Abbildung dieses Apparates giebt die Taf. IV. Fig. 1. Als Kühlfafs diente eine cylindrische Büchse $ABCD$, deren Basis etwa 3 Zoll im Durchmesser hatte, und deren Höhe eben so viel betrug. Das Schlangenrohr des Despretzschen Apparates hatte ich gegen die Vorlage $EFGHIK$ vertauscht, welche in einem aufrechtstehenden hohlen Cylinder mit doppelten Seitenwänden bestand. Der Raum zwischen diesen Wänden war nicht geschlossen; sondern aufser der Röhre M, durch welche die Dämpfe in denselben eintreten, führte noch eine zweite Röhre L, welche der von der Hitze verdrängten Luft den Austritt erlaubte, aus dem oberen Theile dieser Vorlage durch den Deckel des Kühlfasses senkrecht in die Höhe. Diese Vorlage wurde mit einer bekannten Menge Wassers umgeben, und, um die Temperaturänderungen desselben beobachten zu können, durch die Oeffnung des Deckels O ein Thermometer hineingesenkt, so dafs dessen cylinderförmiges Quecksilberbehältnifs in der inneren Höhlung der Vorlage sich befand. In dem Raume zwischen der Vorlage und dem äufseren Gefäfse befand sich eine horizontalliegende Metallscheibe R, die an einem senkrecht dagegen gelötheten Drahte sich selbst parallel auf und ab bewegt werden konnte, und die so ausgeschnitten war (Fig. 2.), dafs sie bei dieser Bewegung nirgend anstiefs. Der aus dem Apparate herausragende kleine Theil N der Röhre M war aus etwas dickerem Metalle gearbeitet, so dafs ein auf dem vorderen Theile des hakenförmig gebogenen Glasrohres befestigter Ring darin eingeschlossen werden konnte. Das andere Ende dieses Glasrohres war unmittelbar an dem Halse der Retorte festgeschmolzen, welche also die in der Fig. 3 mitgetheilte Gestalt erhielt. Uebrigens war dieselbe so klein und leicht, dafs sie keiner weiteren Unterstützung bedurfte, sondern nur von dem in N eingeschliffenen Ringe getragen wurde.

Digitized by Google

Mit diesem Apparate untersuchte ich die latente Wärme bei so viel homogenen Flüssigkeiten, als ich erhalten konnte, nämlich bei Wasser, Alkohol, Schwefeläther, Terpenthinöl und Citronenöl. Sämmtliche Flüssigkeiten hatte Herr Prof. Dulk die Güte, zu diesem Zwecke frisch rectificiren zu lassen; und mit Ausnahme des Alkohols, der, da ich mich verhindert sah gleich nach dem Empfange Versuche mit demselben anzustellen, durch diese Verzögerung etwas Wasser aus der Luft angezogen haben mag, hege ich gegen die Reinheit derselben keinen Zweifel. Bei den Oelen würde ein geringer Harzgehalt nichts geschadet haben, da derselbe in der Retorte zurückbleibt, und durch seine Anwesenheit zwar die Temperatur der siedenden Flüssigkeit, nicht aber die der gebildeten Dämpfe geändert wird.

Das Detail dieser Versuche habe ich in der angehängten Tafel ausführlich mitgetheilt [1]). Mit jeder Flüssigkeit stellte ich eine Reihe von meist sechs Versuchen an, auf welche dann das dargelegte Rechnungsverfahren angewendet wurde.

Bei den Versuchen ruhte der Apparat auf drei hölzernen Füfschen, welche ihn nur in wenigen Punkten berührten; und gegen die vom Beobachter, so wie von der kleinen Spirituslampe, durch welche die Flüssigkeit in der Retorte erhitzt wurde, ausstrahlende Wärme wurde derselbe durch mehrere von Holz und Pappe verfertigte Schirme geschützt. Die übergegangene Flüssigkeit selbst wurde nicht gewogen; vielmehr bestimmte ich den Gewichtsverlust, den die Flüssigkeit in der Retorte während des Experimentes erlitten hatte, nachdem Sorge getragen

1) Ich bediente mich bei der vorliegenden Arbeit durchweg einer willkürlich angenommenen Längen- und Gewichts-Einheit. Die Längeneinheit vergleicht sich nahe genug mit 0,41 Par. Lin. Meine Gewichtseinheit, auf welche sich auch die Angaben von A und b in der Tabelle beziehen, war $= 0{,}00396963$ Grm. Die Temperaturangaben in der gedachten Tafel sind in Réaumurschen Graden, die Angabe der Beobachtungsdauer Z in Minuten ausgedrückt.

Digitized by Google

worden, die beim Schlusse des Versuches in dem vorderen Theile des Retortenhalses bis zur Biegung P befindlichen Tropfen zu entfernen. Während der ganzen Dauer des Experimentes wurde die Scheibe R auf und ab bewegt. Wenn die Flüssigkeit in der Retorte zu sieden und der Dampf überzugehen begann, was an dem Beschlagen des Retortenhalses ziemlich sicher erkannt werden konnte, wurde der Stand des Thermometers t_0 und, so gut es geschehen konnte, die Zeit der Beobachtung aufgezeichnet. Zu Ende des Versuches, wenn die Lampe bereits entfernt, und das fernere Zuströmen von Dämpfen durch Kühlhalten des Retortenhalses verhindert wurde, stieg die Temperatur des Kühlwassers noch eine kleine Weile, und fing erst dann zu sinken an. Dieses Maximum t_1 und die Zeit, zu der es eintrat, wurden ebenfalls aufgezeichnet. In der Zwischenzeit zwischen diesen beiden Beobachtungen, welche meistens 2 bis 5 Minuten betrug, wurde der Stand des Thermometers von Minute zu Minute abgelesen, wo sich dann bei allen Versuchen übereinstimmend ergab, dafs mit Ausnahme der Zeit zwischen Wegnahme der Lampe und dem Eintritt des Maximums, so wie einer kleinen Zeit zu Anfange des Versuches, in der die Dämpfe noch nicht regelmäfsig zuströmten, die Erwärmung des Wassers der Zeit fast genau proportional geschah. Dieses Ergebnifs ist für die Berechnung der, während des Versuches vom Apparate ausstrahlenden Wärme von Wichtigkeit.

Vor dem Versuche wurde, da der Apparat nicht auseinander genommen werden konnte, eine dem Volumen nach bekannte Wassermenge durch O hineingegossen, und diese Oeffnung dann durch Einsenken des Thermometers verschlossen. Als Maafs bediente ich mich eines kleinen Glasgefäfses, dessen Capacität ich bei der mittleren Temperatur des Beobachtungszimmers von 12°C. genau bestimmt hatte. Fand sich beim Einsetzen des Thermometers, dafs das eingefüllte Wasser eine andere Tempe-

Digitized by Google

ratur als 12° C. besessen habe, so wurde an dem Gewichte desselben die nöthige Correction mit Hülfe der Hallström'schen Tafeln über die Dichte des Wassers angebracht.

Es schien dieſs Verfahren bei gröſserer Bequemlichkeit fast dieselbe Genauigkeit zu gewähren, wie eine directe Wägung; denn ich hatte mich durch Versuche vorher überzeugt, daſs bei sorgfältigem Ausgieſsen des Wassers aus dem Fläschchen stets nahe dieselbe Flüssigkeitsmenge in Gestalt von Tropfen an den Wänden desselben zurückblieb. War das Kühlwasser bei der Temperatur 12° C. eingefüllt, so betrug das Gewicht desselben, ausgedrückt in der oben erwähnten Einheit, 66907,12, welche Zahl höchstens auf 30 Einheiten unsicher seyn dürfte.

Der ganze Apparat, so wie auch die Rührscheibe, war aus sehr dünnem Messingblech verfertigt, und da aufserdem fast alle Theile desselben vom Wasser bespült wurden; so ist nicht wohl in Zweifel zu ziehen, daſs auch dieses Metall dieselbe Temperaturerhöhung wie das Wasser erfuhr. Dasselbe gilt von dem Quecksilber im Thermometer, und von der Thermometerröhre, so weit sich dieselbe innerhalb des Apparates befand. Die Scala des Thermometers war bedeutend kürzer als die Röhre desselben, und berührte weder das Metall des Apparates, noch das Wasser selbst, so daſs sie diesem auf keine Weise Wärme entziehen konnte. Das Gewicht des Metalles betrug nach wiederholten Wägungen: 36502. Das Gewicht des Quecksilbers schätze ich mit groſser Sicherheit auf 4611, das des Glases auf 340. Nehmen wir ferner nach Regnault die specifische Wärme für

Messing	$\sigma = 0{,}09391$
Quecksilber	0,03332
Glas	0,198

an, so findet sich, daſs die gedachten Apparatstücke eben so viel Wärme absorbiren, wie 3650,8 Wasser zu gleich

Digitized by Google

hoher Erwärmung erfordern. Diese Zahl wurde also zu dem jedesmaligen Gewichte des Wassers zugelegt.

Der Fehler, welcher bei dieser Bestimmung von a begangen worden, kann unmöglich grofs seyn, und dürfte um so eher vernachlässigt werden können, da er mit einem sehr geringen Coëfficienten behaftet in das Endresultat des Versuches übergeht. Ich nahm eben defshalb auch keinen Anstand, die Unsicherheit in a noch dadurch zu vermehren, dafs ich mit derselben Kühlwasserfüllung eine ganze Reihe von Versuchen anstellte, und nur nach Beendigung eines jeden Versuches das in der Vorlage angesammelte Destillat mit einem kleinen Stechheber herausnahm. Ein Verfahren, bei dem die Beobachtung sehr an Bequemlichkeit gewinnt.

Der Werth l, welchen die Formel (1) giebt, wenn man darin für a die eben bestimmte Zahl, für b, t_0 und t_1 die direct beobachteten Werthe setzt, und aufserdem T gleich der Siedetemperatur der untersuchten Flüssigkeit, und $\vartheta = t_1$ annimmt, zwei Annahmen, auf welche wir noch zurückkommen werden, ist indefs noch nicht identisch mit unserem früheren λ_1. Es müssen vielmehr, um diese Gröfse zu erhalten, noch zwei verschiedene Correctionen angebracht werden. Eine derselben haben wir schon oben kennen gelernt, und mit $\frac{\gamma}{b}$ bezeichnet. Die andere wird dadurch nöthig gemacht, dafs der vordere Theil des Retortenhalses bis zum Knie, also das Stück NP unserer Zeichnung, ebenfalls einen Theil der Wärme, die bei der Condensation der Dämpfe frei wird, aufnimmt; und zwar ist diese Correction, trotz der geringen Masse des in Betracht kommenden Glases nicht ganz unerheblich, weil die Temperatur desselben stets nahe der Siedehitze V der vorliegenden Flüssigkeit gleich kommen wird. Ich will diese zweite Correction mit $\frac{g}{b}$ bezeichnen.

Digitized by Google

Beschäftigen wir uns nun zunächst mit der Bestimmung von γ und g.

Zu dem Ende nehmen wir die Temperatur u der Oberfläche des Apparates mit der des darin enthaltenen Wassers als gleich an, und setzen voraus, dafs letztere nur eine Function der Zeit sey, die sich aus den Angaben des hineingesenkten Thermometers hinlänglich genau erkennen lasse, Annahmen, die bei der gegenwärtigen Einrichtung des Apparates wohl als statthaft erscheinen. Die während der Dauer des Versuches, also in der Zeit Z, von der Oberfläche O des Apparates an die Luft ausstrahlende Wärmemenge wird nun dargestellt durch:

$$\gamma = O\int_0^Z H(u-L)dz.$$

wo L die constante Lufttemperatur, und H den äufseren Leitungscoëfficienten der Oberfläche gegen Luft bezeichnet, welcher bekanntlich nicht constant, sondern von u und L abhängig ist. Diese Veränderlichkeit von H erschwert die Bestimmung von γ ungemein. Dulong und Petit haben zwar in ihrer berühmten Preisschrift die Form jener Function bestimmt, allein die Substitution des von ihnen angegebenen Ausdruckes in das obige Integral würde für γ einen viel zu complicirten Ausdruck geben. Ueberdiefs haben sie ihre Formel aus Versuchen hergeleitet, welche sie in einem geschlossenen Raume, also bei ganz ruhiger Luft angestellt hatten, und es steht dahin, ob dieselbe für unseren Fall, wo die den Apparat umgebende Luft nie ganz ruhig war, noch gültig sey. Wenn auch vielleicht die Form jenes Ausdrucks in beiden Fällen dieselbe bliebe, so ist diefs hinsichtlich des Werthes der in demselben vorkommenden Constanten gewifs nicht der Fall. In der That überzeugte ich mich durch directe Beobachtungen, die theils mit dem Apparate selbst, theils mit eigends dazu verfertigten thermometrischen Instrumenten angestellt wurden, dafs der Werth von H sehr merklich variirt, je nachdem die Luft mehr

Digitized by Google

oder weniger bewegt ist. Und da es unmöglich war die Bewegung in der den Apparat umgebenden Luft zu verhindern, oder dieselbe hinsichtlich ihrer Intensität zu reguliren, so bleibt die Bestimmung unseres γ stets äufserst unsicher; wefshalb es mir auch zweckmäfsig schien, durch Anwendung des Rumford'schen Kunstgriffes, den Werth dieser Quantität wenigstens auf niedere Gränzen zu beschränken.

Wie schon erwähnt, wurde das Steigen des Quecksilbers im Thermometer sehr bald der Zeit proportional, und verharrte in diesem regelmäfsigen Gange, bis die Lampe entfernt wurde. Sei Z_0 der Zeitpunkt, vom Anfange des Experimentes an gerechnet, von welchem ab die Temperatur des Wassers jenem einfachen Gesetze folgt, ϑ_0 die Temperatur selbst, welche das Wasser in diesem Augenblicke besitzt; sei ferner ϑ_1 die Temperatur des Wassers zur Zeit Z_1, wo die Lampe wieder entfernt wird, und nehmen wir endlich an, der Versuch sei so eingerichtet, dafs die Lufttemperatur $L = \frac{\vartheta_0 + \vartheta_1}{2} - \nu$ ist, wo ν irgend eine positive oder negative kleine Zahl bedeutet; so erhalten wir für γ:

$$\gamma = O\int_0^{Z_0} H(u-L)dz + O\int_{Z_1 - 2\nu\cdot\frac{Z_1-Z_0}{\vartheta_1-\vartheta_0}}^{Z_1} H(u-L)dz + O\int_{Z_1}^{Z} H(u-L)dz.$$

Innerhalb eines jeden dieser Integrale ist die Aenderung der Temperatur und also auch die Aenderung von H nicht grofs; ja es werden der gröfste und der kleinste in dem ganzen vorliegenden Ausdrucke vorkommende Werth von H so nahe bei einander liegen, dafs ihre Differenz verschwindet neben den Schwankungen des besprochenen Coëfficienten, die in unregelmäfsigen Luftbewegungen ihren Grund haben. Geben wir also dem H einen constanten, und zwar in allen drei Integralen denselben Werth, so ergiebt sich:

Digitized by Google

$$\gamma = OH\left\{Z_0\left(\frac{\vartheta_0+t_0}{2}-L\right)+(Z_1-Z_0)\left(\frac{\vartheta_0+\vartheta_1}{2}-L\right)\right.$$
$$\left.+(Z-Z_1)\left(\frac{\vartheta_1+t_1}{2}-L\right)\right\}$$

oder, wenn wir den in der Klammer $\{\}$ enthaltenen Ausdruck mit m bezeichnen:

$$\gamma = OHm.$$

Die Werthe dieses m, bezogen auf die Einheit einer willkürlich getheilten Thermometerscale, finden sich ebenfalls in der angehängten Tafel.

Was nun den Factor OH betrifft, so suchte ich denselben aus mehreren an dem Apparate selbst angestellten Beobachtungen zu ermitteln. Abstrahiren wir von der Bewegung in der Luft, so wird, während der Apparat sich um 3 bis 4° R. abkühlt, der Ausstrahlungscoëfficient H keine merkliche Aenderung erfahren. Derselbe läfst sich also unter jener Voraussetzung aus der Zeit berechnen, innerhalb welcher, nach Beendigung des Versuches, der Apparat sich um eine gewisse Anzahl Grade abkühlt. So erhalten wir den Werth von OH, welcher einem gewissen u und L entspricht, und bei zweckmäfsiger Wiederholung der Beobachtung unter verschiedenen Umständen erlangen wir leicht eine Interpolationsformel, aus welcher OH den jedesmaligen Umständen des Experimentes entsprechend entnommen werden kann. Um die Strömungen in der Luft möglichst zu reguliren, bemühte ich mich, sowohl bei den Experimenten selbst, als bei der Beobachtung der Abkühlungsgeschwindigkeit, dem Apparate und den Schirmen stets dieselbe Stellung zu geben. Dessen ungeachtet gingen oft für dieselben Werthe von u und L aus jenen Beobachtungen merklich verschiedene Werthe von H hervor. Bei Verbindung dieser zerstreuten Beobachtungen zu einer Formel, stützte ich mich auf die Dulong- und Petit'schen Untersuchungen. Herr Prof. Neumann hat in der von jenen aufgestellten Formel die absoluten Werthe der Constanten bestimmt. Ihm

Digitized by Google

zufolge lautet die Gleichung für H bei mittlerem Barometerstande:

$$H = S(\overline{1{,}0096}^{L})\left\{\frac{\overline{1{,}0096}^{u-L} - 1}{u - L}\right\} + 0{,}01686.(u-L)^{0{,}233} \quad (B)$$

u und L sind die Temperaturen der sich abkühlenden Oberfläche und der Luft, ausgedrückt in Réaumur'schen Graden; S ist ein von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängiger Coëfficient, dessen Werth bei Glasoberflächen 3,214, und in unserem Falle (angelaufenes Messing) etwa 0,5 beträgt. Der Formel liegen ferner als Einheiten der Zeit und des Längenmaafses die Minute und die Pariser Linie zu Grunde, und H endlich giebt dieselbe ausgedrückt in der Wärmemenge, welche nöthig ist, um eine Cubiklinie Wasser um 1° R. in ihrer Temperatur zu erhöhen. Ich machte nun die, freilich willkürliche, Annahme, dafs der aus der Beobachtung der Abkühlungsgeschwindigkeit hervorgehende Werth von OH dem für dieselbe Temperatur der Luft und des Apparates aus jener Formel berechneten Coëfficienten h proportional sey, dafs also die Gleichung $OH = rh$ bestehe. Aus jeder Beobachtung wurde sodann $r = \frac{OH}{h}$ berechnet, und aus allen für r erhaltenen Werthen das arithmetische Mittel genommen. So erhielt ich $r = 2865$, und später, als der Apparat in einem anderen Zimmer aufgestellt werden mufste, wo er der Zugluft mehr ausgesetzt war, $r = 3270$. In beiden Fällen wichen die für r gefundenen einzelnen Werthe von ihrem Mittelwerthe um weniger als den 16. Theil desselben ab, eine Uebereinstimmung, die ich unter den obwaltenden Umständen überraschend nennen möchte, und welche wenigstens für die gegenwärtige Anwendung des Factor r ausreichend ist, da die Correction $\frac{\gamma}{b}$ selbst nur in einem einzigen Falle 9°,6, meistentheils aber weniger als 3° betrug, der zehnte Theil derselben also immerhin unsicher seyn mag. Natürlich beziehen sich die für r mitgetheilten Zahlen auf dieselben Einheiten, wie m.

Digitized by Google

In den ersten beiden Versuchsreihen (Wasser) nahm ich nun für h den Werth an, welchen die Formel B bei der Temperatur $u = \frac{\vartheta_1 + t_1}{2}$ giebt.

Bei Versuchen mit anderen Flüssigkeiten konnte der Rümford'sche Kunstgriff nicht in Anwendung gebracht werden, weil sonst bei dem geringen Werthe der latenten Wärme die Differenz $t_1 - L$ sehr klein ausfallen würde, wodurch die Beobachtung von t_1 sowohl als von Z unsicher wird. Da indefs bei allen diesen Versuchen die vorliegende Correction offenbar weniger als 1° R. betrug, so wagte ich auch hier die Berechnung nach der Formel $= \frac{r.h.m}{b}$ vorzunehmen, mit dem einzigen Unterschiede, dafs für h der Werth genommen wurde, welcher $u = \frac{4}{3}\frac{t_0 + t_1}{2}$ entspricht. Uebrigens habe ich bei jedem Versuche angegeben, welcher Werth von rh bei demselben angewendet worden.

Wenden wir uns nun zur Berechnung von g. Ist das Gewicht der betreffenden Glasmasse G, die mittlere Temperatur derselben T, und nennen wir die specifische Wärme des Glases σ, so ist

$$g = G\sigma(T - L),$$

da mit Sicherheit angenommen werden kann, dafs zu Anfange des Versuches die Glasröhre die Temperatur der umgebenden Luft gehabt habe. — σ ist bekannt, G kann mit ausreichender Sicherheit geschätzt werden; es handelt sich also nur um die Bestimmung von T. Die innere Wand der Röhre wird stets auf der Siedetemperatur V der gerade untersuchten Flüssigkeit erhalten, und bei der Dünnheit der Wände ist anzunehmen, dafs die mittlere Temperatur derselben nicht viel geringer gewesen ist. In der That fand ich bei einigen mit Wasser angestellten Versuchen, selbst an der Oberfläche und zwar hart an dem Metallringe N, die Temperatur höher als 48° R. und bei der geringen inneren Leitungsfähigkeit des Glases

Digitized by Google

mufs die Temperatur mit der Entfernung des betrachteten Punktes von N schnell zugenommen haben. Ich habe also dafür, da es mir nicht möglich schien unser T näher zu bestimmen, die jedesmalige Siedetemperatur V, je nach den Umständen um 4 bis 7° R. vermindert, angenommen.

Das Product $G\sigma$ betrug in allen Versuchsreihen 38. Der Vollständigkeit wegen theile ich auch die Zahlen mit, welche in den einzelnen Versuchsreihen für $G.\sigma(T-L)$ angenommen worden.

Wasser, erste Reihe	$g=2280$
Wasser, zweite Reihe	$g=2130$
Alkohol	$g=1710$
Schwefeläther	$g=500$
Terpenthinöl	$g=4000$
Citronenöl	$g=4830$

Nach Anbringung dieser beiden Correctionen erhalten wir den Näherungswerth von λ, den wir oben mit λ_1 bezeichnet haben, und der noch um das Glied $\frac{\varphi}{b}$ vermehrt werden mufs, um dem wahren Werthe der latenten Wärme gleich zu kommen. Ich sagte schon oben, dafs es mir nicht gelungen sey, φ zu bestimmen; ich habe jedoch dessen ungeachtet Einiges über diese Quantität zu bemerken.

Die Temperatur an der Oberfläche der Glasröhre NP ist nicht überall dieselbe, sondern sie ist unmittelbar bei N am geringsten, und nimmt mit der Entfernung des betrachteten Punktes von N schnell zu, ohne jedoch die Siedetemperatur der in Untersuchung befindlichen Flüssigkeit je vollkommen zu erreichen. Streng genommen ist auch, wenn wir unsere Aufmerksamkeit auf irgend einen Punkt der Oberfläche fixiren, die Temperatur desselben nicht unabhängig von der Zeit, sondern wächst allmälig mit derselben. Da indefs wegen der geringen inneren Leitungsfähigkeit des Glases, und bei der verhältnifsmäfsig unbedeutenden Temperaturveränderung, welche das Kühlwasser während des Versuches erfährt, diese Zunahme

Digitized by Google

nur bei den Punkten der Oberfläche, die dem metallenen Ringe sehr nahe liegen, einigermafsen merklich ist, so glaube ich diesen Umstand ganz übergehen, und die Temperatur der Oberfläche als stationär betrachten zu dürfen. Unter dieser Voraussetzung ist die Menge der ausstrahlenden Wärme φ der Dauer des Experimentes proportional; dieselbe wird also dargestellt durch einen Ausdruck der Form:

$$Z.\pi \Sigma H(u-L)$$

wo π der Inhalt eines Elementes der Oberfläche, u die Temperatur desselben, und H der zu L und u gehörige Abkühlungscoëfficient des Glases ist. Nun kann man sich eine mittlere Temperatur der Oberfläche U und einen diesem U und der Lufttemperatur L entsprechenden Abkühlungscoëfficienten H vorstellen, dergestalt, dafs:

$$\pi . \Sigma h(u-L) = OH(U-L)$$

also:

$$-\varphi = ZOH(U-L)$$

ist, wo mit O die ganze Oberfläche des Röhrenstückes NP bezeichnet wird.

Ich versuchte bei einer mit Wasserdämpfen angestellten Versuchsreihe φ nach dieser Formel zu berechnen, indem ich für U nach ungefährer Schätzung 78° R. bis 79° R. annahm, und H demgemäfs aus der mitgetheilten Formel berechnete, die Oberfläche aber direct ausmafs. Ich theile von diesen Versuchen neben den Endwerthen von λ auch die Werthe von λ_1 und von $\frac{Z}{b}OH(U-L)$ mit. Dieselben lauten:

No.	λ_1	$\frac{Z}{b}.OH(U-L)$	λ
1	421,09	249	432,3
2	413,97	302	424,6
3	408,8	388	426,3
4	418,01	223	428,0
5	422,83	197	431,7
6	423,23	175	431,1
7	412,32	277	424,8

Digitized by Google

No.	λ_1	$\frac{Z}{b}.OH(U-L)$	λ_2
8	415,34	346	430,9
9	416,16	331	431,0
10	412,35	408	430,7
11	418,05	235	428,6
12	419,31	243	430,2
13	395,37	668	425,4
14	402,80	549	427,5
15	373,51	1070	421,7
16	409,92	394	427,6
17	412,52	243	423,5
18	413,05	280	425,7
19	418,47	268	430,5
20	426,11	210	435,6

Wie man sieht, stimmen diese Werthe der latenten Wärme sehr schlecht unter einander überein, was nur darin seinen Grund haben kann, dafs der Abkühlungscoëfficient des Glases gegen bewegte Luft beträchtlich gröfser ist, als ihn die Formel (B) giebt. Der Wunsch, mich zu überzeugen, ob der Einfluſs von Luftströmungen auf den Werth des gedachten Coëfficienten wirklich so grofs ist, wie aus den vorliegenden Versuchen vermuthet werden muſs, veranlafste mich, einige directe Beobachtungen über diesen Punkt anzustellen. Zu dem Ende wurden die Abkühlungsgeschwindigkeiten dreier frei aufgehängter Thermometer, bei denen die Gröfse der Oberfläche und die Menge des darin enthaltenen Quecksilbers ziemlich genau bekannt waren, beobachtet, und daraus der Coëfficient h berechnet. Schon während des Beobachtens fand ich meine oben ausgesprochene Vermuthung durch die Schwankungen in der Zeit, innerhalb welcher bei Wiederholung des Versuches unter scheinbar gleichen Verhältnissen, das Quecksilber im Thermometer dasselbe Intervall der Scala durchlief, vollkommen bestätigt.

Aus eben diesem Grunde, war es auch nicht möglich genaue Werthe von h zu ermitteln. Wenn indefs alle

Digitized by Google

alle aufsergewöhnliche Zugluft möglichst vermieden wurde, waren die Schwankungen in der Abkühlungsdauer weniger erheblich, und dann erhielt ich im Mittel aus mehreren Beobachtungen die nachstehenden, immer noch sehr unzuverlässigen Werthe, welche sich nicht auf die Einheiten der Formel B, sondern auf eine willkürlich gewählte Wärme und Flächeneinheit beziehen.

	L	u	h	L	u	h
Therm. I	16,4	26,1	0,047	16,3	80,3	0,070
Therm. II	16,4	29,0	0,047	16,4	80,7	0,064
Therm. III	16,2	25,7	0,047	—	—	—

Die Formel dagegen liefert folgende, auf die gegenwärtigen Einheiten übertragene Werthe:

$$L=17 \qquad u=27 \qquad h=0{,}032$$
$$L=11 \qquad u=83 \qquad h=0{,}046$$

Meine Versuche ergeben also in der That bedeutend höhere Werthe für h als die Formel; ihnen zufolge würde bei Berechnung von φ, H etwa $=0{,}06$ zu setzen seyn; eine Annahme, durch welche zwar wirklich die Uebereinstimmung der aus der vorliegenden Versuchsreihe hervorgehenden Werthe von λ befriedigender wird, die indefs doch zu wenig begründet ist.

Darauf wurde versuchsweise in jener Beobachtungsreihe H als constant betrachtet, und, ebenso wie λ, durch das oben angedeutete Rechnungsverfahren bestimmt. So erhielt ich:

$$\lambda=431{,}7; \qquad H=0{,}054.$$

Ich darf bei den Schwierigkeiten, welche sich der Messung der Oberfläche des Glases und der Schätzung der Temperatur desselben an der Oberfläche und im Innern entgegenstellten, für die einzelnen Versuche kein grofses Zutrauen in Anspruch nehmen; um so weniger, da die Masse des Glases im Allgemeinen recht beträchtlich, die

Digitized by Google

Correction $\frac{f}{b}$ also grofs war. Auch wurden die Versuche mit Knieröhren sehr verschiedener Länge angestellt, so dafs H in der Wirklichkeit nicht immer genau dasselbe gewesen seyn kann. Allein es schien mir dennoch der Mühe werth, die Versuche und die darauf basirte Rechnung mitzutheilen, da die grofse Anzahl von Gleichungen, welche vorliegen, und die Verschiedenheit der Werthe des Coëfficienten $\frac{Z}{b}$ in denselben, der Rechnung sehr günstig sind, und den Einfluss der Fehler in den einzelnen Versuchen auf das Ergebnifs der Elimination beträchtlich vermindern.

Später stellte ich eine ganze Reihe von Versuchen mit ein und demselben Knie an, und betrachtete nicht H, sondern $QH(U-L)$ als die unbekannte Beständige. Ich erhielt dann ein System von Gleichungen der Form: $\lambda = \lambda_1 + A.\frac{Z}{b}$, aus denen die wahrscheinlichsten Werthe von A und λ unter Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt wurden.

Jene linearen Gleichungen sind sämmtlich nur näherungsweise richtig. Streng genommen lauten sie:

$$\lambda = \lambda_1 + A.\frac{Z}{b} + \Delta.$$

Hier umfafst Δ erstens die Fehler, welche aus der Unrichtigkeit der Annahme $\varphi = AZ$, oder aus einer unrichtigen Beobachtung von Z entspringen; und zweitens alle Fehler, mit denen λ_1 behaftet ist, mögen dieselben nun in einem Beobachtungsfehler, oder in der mangelhaften Berechnung der Correctionen, oder endlich in der gänzlichen Vernachlässigung von Fehlerquellen ihren Grund haben. Je kleiner die Δ in den einzelnen Versuchen sind, desto näher wird das Resultat der Rechnung der Wahrheit kommen. Um einigermafsen überschen zu lassen, welche Genauigkeit von den gegenwärtigen Versuchen erwartet wer-

Digitized by Google

den kann, will ich jetzt die möglichen Fehlerursachen, so viele deren mir aufgefallen sind, kurz berühren.

Eine Unsicherheit, mit der die auf dem Wege der Mischungsmethode gefundenen Werthe der latenten Wärme immer behaftet sind, und welche auch schon vielfach gerügt worden ist, entspringt daher, dafs nicht alle Dämpfe, welche übergehen, bei ihrer Condensation, oder richtiger bei ihrem Eintritte in den Kühlapparat, die Temperatur V besitzen. Wird der Dampf unmittelbar in die Flüssigkeit geleitet, so mufs er eine kleine Flüssigkeitssäule aus dem Wege drängen, ehe er entweichen kann, und seine Spannung wird dadurch gesteigert. Aehnlich verhält es sich, wenn die Vorlage geschlossen ist. Bei einer offenen Vorlage, wie wir sie anwendeten, ist dieser Uebelstand nicht zu besorgen; dagegen ist klar, dafs die zu Anfange des Versuches und die nach Entfernung der Lampe übergehenden Dämpfe eine geringere Temperatur besitzen, als die siedende Flüssigkeit. Es läfst sich daher diesem Uebelstande nur in sofern begegnen, dafs man jene beiden Abschnitte des Versuches möglichst abkürzt, was ich zu erreichen strebte, indem ich die Flüssigkeit in der Retorte schnell zum Sieden brachte, und nach Entfernung der Lampe den Hals der Retorte kühl hielt, um das fernere Uebergehen von Dämpfen zu verhindern.

Wie grofs die aus diesem Umstande für λ entspringende Unsicherheit seyn könne, läfst sich natürlich auf keine Weise schätzen. Bestätigt sich indefs das von Clement und Desormes aufgestellte Gesetz, wonach die Summe der latenten und sensibelen Wärme in Dampf von beliebiger Spannung eine constante Gröfse ist, oder ist dasselbe auch nur annähernd richtig, so verschwindet die besprochene Unsicherheit gänzlich.

Ein anderer Fehler in unserem λ entspringt daher, dafs die Luft, welche während des Versuches durch die Hitze aus dem Apparate vertrieben wird, eine Portion

Digitized by Google

Dampf mit fortführt, und dafs beim Schlusse des Experimentes, d. h. in dem Augenblicke, wo das Quecksilber im Thermometer seinen höchsten Stand t_1 erreicht, noch Dämpfe in der Vorlage sich befinden. Was die austretenden Dämpfe betrifft, so war bei meinen Versuchen ihre Temperatur stets niedrig, und also auch ihr Gewicht nur unbeträchtlich. Hiervon überzeugte ich mich theils dadurch, dafs ich die Kugel eines empfindlichen Thermometers vor die Mündung der Röhre L brachte, wo sich dann ergab, dafs die Temperatur der den Apparat verlassenden Luft sich von der gleichzeitigen Temperatur des Apparates nicht merklich unterschied; theils konnte dies auch daraus abgenommen werden, dafs weder an der Röhre L selbst, noch an dem dieselbe schliefsenden Staniolhütchen, je ein Niederschlag von Dämpfen zu bemerken war. Der zu Ende des Versuches noch uncondensirt in der Vorlage vorhandene Dampf, hatte offenbar nahe die Temperatur t_1. Für das Volumen der einen, wie der anderen Dampfmenge, kann ein Maximumwerth aus der leicht zu ermittelnden Capacität der Vorlage und der Retorte angegeben werden, und wenn wir ferner die Temperatur des Dampfes durchweg gleich t_1 setzen, so läfst sich auch das Gewicht desselben bestimmen. Der so gefundene Werth würde dann einen Begriff von der möglichen Gränze des Dampfverlustes geben. Ich habe auf diese Weise bei den mit Wasser, Alkohol und Schwefeläther angestellten Versuchen, unter Benutzung der im Gehlerschen Wörterbuche mitgetheilten Tabellen über die Dichte der Dämpfe, die aus den besprochenen Umständen entspringende Fehler zu bestimmen versucht, und erhielt folgende Maxima:

Bei den Wasserversuchen	0,23
Bei den Alkoholversuchen	0,17
Bei den Schwefeläthervers.	0,26

Bei den anderen Versuchsreihen konnte, wegen mangeln-

der Angaben über die Dichte der Dämpfe diese Berechnung nicht durchgeführt werden. Uebrigens habe ich Grund zu vermuthen, dafs die angegebenen Fehlermaxima in der Wirklichkeit bei weitem nicht erreicht worden sind.

Endlich ist noch zu beachten, dafs unser t_1 nicht genau identisch ist mit der Temperatur ϑ_1, welche das in der Vorlage befindliche Destillat im Augenblicke der Beobachtung von t_1 besitzt. In der That hängt von dem Augenblicke an, wo sich keine Dämpfe mehr condensiren, die Temperatur des Kühlwassers lediglich davon ab, dafs die Flüssigkeit in der Vorlage dem Wasser Wärme abgiebt, welche dieses wiederum zum Theil der Luft zuführt. Die Temperatur des Wassers, welche im Augenblicke der Beobachtung von t_1 der Temperatur des Quecksilbers im Thermometer gleich ist, mufs also stets etwas niedriger seyn, als die Temperatur des Destillats. Der Unterschied $\vartheta - t_1$ wird natürlich um so geringer seyn, je schneller die Wärme von dem Destillate zum Kühlwasser übergeht, und je schneller in der untersuchten Flüssigkeit selbst, die Wärme sich verbreitet. Bei unseren Versuchen bleibt derselbe stets geringe. — Ich habe auch hier versucht, mich über die möglichen Gränzen des Fehlers zu belehren. Eine einfache analytische Betrachtung zeigt nämlich, dafs derselbe kleiner seyn mufs als:

$$(t_1 - L)\frac{\alpha}{\beta}.\sigma$$

wo α und β die Abkühlungscoëfficienten des ganzen Apparates an die Luft und der Vorlage an das Kühlwasser sind. Den Werth des Coëffizienten $\frac{\alpha}{\beta}$ habe ich auf eine Weise, deren nähere Auseinandersetzung mich hier zu weit führen würde, beiläufig bestimmt, und so für den besprochenen Fehler in den einzelnen Reihen folgende Gränzwerthe erhalten:

Wasser	0,6
Alkohol	0,13.

Digitized by Google

Schwefeläther	0,06
Terpenthinöl	0,05
Citronenöl	0,07

Die Annahme $\varphi = A.Z$ habe ich schon oben gerechtfertigt; ich glaube nicht, dafs durch dieselbe ein merklicher Fehler herbeigeführt worden ist. Die Beobachtung von Z selbst aber ist sehr schwierig, und meine Angaben für diese Gröfse dürften bis auf eine halbe Minute unsicher seyn.

Ein Beobachtungsfehler kann, wenn wir den Fehler in der Bestimmung von a und die Unsicherheit in b, welche durch den oben besprochenen Dampfverlust herbeigeführt wird, nicht hierher rechnen wollen, nur beim Ablesen des Thermometers begangen worden seyn; denn bei den Gewichtsbestimmungen liefs mein Wäge-Apparat eine mehr als ausreichende Genauigkeit zu. Das Thermometer, dessen ich mich bediente, war sehr empfindlich. Der Réaumursche Grad besafs auf der Scala fast die Länge von $\frac{1}{4}$ Zoll, und war in 6 Theile unmittelbar getheilt. Die inneren Ungleichheiten der Röhre hatte ich nach einer, von Herrn Prof. Neumann in der Regel angewendeten, und dem Wesen nach mit der Bessel'schen zusammenfallenden Calibrirungsmethode ermittelt, und, mit Berücksichtigung derselben, die Werthe der einzelnen Theilstriche der Scala genau bestimmt. So glaube ich, dafs der bei der Beobachtung von $t_1 - t_0$ begangene Fehler 0°,016 R. nicht überstiegen haben wird.

Welcher Grad von Genauigkeit bei Bestimmung von a, und bei Berechnung der Correctionen erreicht worden, ist aus dem oben mitgetheilten beiläufig abzunehmen.

Ich habe mir Mühe gegeben, bei allen angedeuteten Fehlern numerische Gränzwerthe festzusetzen, und durch Combinirung derselben bei einer grofsen Anzahl von Versuchen Δ unmittelbar zu bestimmen gesucht. Hiebei fand ich Δ meist kleiner als 3° R., und nie überstieg dasselbe 4°,7 R. Diese Zahl, wenn sie auch vielleicht

Digitized by Google

nicht die wirkliche Gränze von Δ, sondern noch zu klein ist, giebt mir wenigstens die Hoffnung, auf dem eingeschlagenen Wege befriedigende Werthe für λ erhalten zu haben; denn die Unsicherheit im Werthe von λ mufs stets kleiner seyn, als das Maximum von Δ in den der Berechnung zu Grunde liegenden Gleichungen. Wenn ich übrigens auch durchaus nicht in Abrede stellen kann, dafs die obige Betrachtung sich auf ziemlich schwankende Annahmen stützt, so glaube ich doch nicht, dafs in der Wirklichkeit Δ das Doppelte jener Zahl je erreicht habe.

Um vollständig überblicken zu können, wie λ, berechnet worden ist, fehlen nur noch die Angaben über die specifische Wärme der untersuchten Flüssigkeiten und über die Temperaturen, bei welchen dieselben bei mittlerem Barometerstande sieden. Die genaue Bestimmung der spec. Wärme bei Flüssigkeiten ist äufserst schwierig, da alle Flüssigkeiten schlechte Leiter der Wärme sind. Die Verbreitung der Wärme geschieht in diesem Falle wesentlich durch Strömungen, welche durch theilweise Erwärmung der Flüssigkeit in derselben hervorgebracht werden. Die Schnelligkeit dieser Verbreitung ist, wie ich aus einigen zu dem Ende angestellten Versuchen erfahren habe, bei verschiedenen Flüssigkeiten sehr verschieden, scheint aber stets gering zu seyn. Ich bin daher überzeugt, dafs die Methode der Abkühlung zur Untersuchung der spec. Wärme von Flüssigkeiten durchaus unstatthaft ist, weil die auf diesem Wege erhaltenen Resultate von den Dimensionen des jedesmaligen Apparates abhängig, und stets merklich zu grofs sind. Die Mischungsmethode hat man, so viel ich weifs, nur beim Terpenthinöl in Anwendung gebracht; denn von den älteren unvollkommenen Untersuchungen Rumford's und Anderer kann hier natürlich nicht die Rede seyn. Auf diesem Wege findet sich die spec. Wärme des Terpenthinöls sehr viel geringer, als sie namentlich Despretz

Digitized by Google

angiebt; nämlich: nach einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung des Professors

Neumann 0,4087,

und nach Regnault 0,1259.

Demgemäfs habe ich vorläufig folgende Werthe der specifischen Wärme angenommen:

Wasser	1
Alkohol	0,6
Schwefeläther	0,55
Terpenthinöl	0,41
Citronenöl	0,45

Auf die Zulässigkeit des angewendeten Rechnungsverfahrens kann die Unsicherheit dieser Zahlen keinen Einfluss haben. Denn da t_1 bei allen Versuchen derselben Reihe nahe denselben Werth hat, so wird aus einem Fehler E in der spec. Wärme ein nahe constanter Fehler in der latenten Wärme: $(V-t_1)E$, entspringen. Sollte also später bei einer oder der andern Flüssigkeit die spec. Wärme genauer bestimmt werden, so würde unser Werth der latenten Wärme dieser Flüssigkeit, noch die Correction $(V-\tau)E$ erhalten müssen; wo τ den Mittelwerth der verschiedenen, in der vorliegenden Versuchsreihe vorkommenden t_1 bezeichnet. In den einzelnen Versuchsreihen beträgt also jene Correction:

Alkohol	$46\,E$
Schwefeläther	$13\,E$
Terpenthinöl	$112\,E$
Citronenöl	$128\,E$

Die Siedetemperaturen der untersuchten Flüssigkeiten, ausgedrückt in Réaumurschen Graden, waren:

Wasser	80°
Alkohol	62°,7
Schwefeläther	27°,95
Terpenthinöl	127°,4
Citronenöl	140°,88

Zur näheren Charakterisirung dieser Flüssigkeiten habe

Digitized by Google

ich auch das spec. Gewicht derselben untersucht. Verglichen mit Wasser im Zustande seiner grösten Dichte betrug dasselbe:

bei Alkohol von der Temperatur	11°,7 R.	0,798
Schwefeläther	11°,5 R.	0,726
Terpenthinöl	11°,23 R.	0,867
Citronenöl	11°,7 R.	0,852

Ich werde endlich die Gleichungen mittheilen, welche die in der angehängten Tafel aufgeführten Versuche liefern, wenn man λ in der dargelegten Art berechnet, und $\frac{1}{1000} OH(U-L)=x$ setzt. Neben den aus jeder Reihe berechneten Werthen von λ und x, füge ich noch die Abweichungen bei, welche sich ergeben, wenn man die erhaltenen Werthe in die Gleichungen selbst substituirt.

Wasser.

Reihe I.

		Abweichungen.
$\lambda = 430{,}36 + 5{,}32\,x$		$-2{,}23$
$428{,}09 + 3{,}23\,x$	$\lambda = 433{,}83$	$+1{,}50$
$430{,}22 + 3{,}21\,x$	$x = 1{,}322$	$-0{,}60$
$428{,}73 + 3{,}63\,x$		$+0{,}27$
$423{,}23 + 6{,}26\,x$		$+2{,}35$

Reihe II.

$\lambda = 430{,}73 + 2{,}00\,x$		$+0{,}65$
$429{,}49 + 1{,}84\,x$		$-0{,}73$
$429{,}40 + 3{,}34\,x$	$\lambda = 431{,}98$	$+0{,}57$
$427{,}50 + 4{,}47\,x$	$x = 0{,}93$	$-0{,}31$
$428{,}60 + 3{,}54\,x$		$+0{,}04$
$429{,}41 + 2{,}52\,x$		$+0{,}18$

Reihe III. Alkohol.

$\lambda = 167{,}72 + 1{,}73\,x$	$+0{,}65$
$166{,}95 + 1{,}81\,x$	$+0{,}19$
$166{,}11 + 1{,}95\,x$	$+0{,}17$

Digitized by Google

		Abweichungen.
$\lambda = 166{,}17 + 2{,}10x$	$\lambda = 171{,}4$	$+0{,}16$
$165{,}21 + 2{,}27x$	$x = 2{,}57$	$-0{,}30$
$167{,}98 + 1{,}21x$		$-0{,}34$

Reihe IV. Schwefeläther.

$\lambda = 71{,}59 + 1{,}57x$		$-0{,}18$
$71{,}14 + 1{,}35x$		$+0{,}27$
$71{,}92 + 1{,}28x$	$\lambda = 71{,}97$	$-0{,}47$
$71{,}10 + 1{,}46x$	$x = 0{,}394$	$+0{,}27$
$71{,}14 + 0{,}97x$		$-0{,}43$
$72{,}00 + 0{,}96x$		$+0{,}43$

Reihe V. Terpenthinöl.

$\lambda = 59{,}54 + 0{,}79x$		$+0{,}02$
$60{,}16 + 1{,}29x$		$+0{,}46$
$59{,}83 + 1{,}41x$	$\lambda = 59{,}23$	$+0{,}12$
$59{,}60 + 1{,}19x$	$x = -0{,}35$	$-0{,}06$
$59{,}15 + 1{,}25x$		$-0{,}57$
$59{,}51 + 0{,}81x$		$+0{,}01$

Reihe VI. Citronenöl.

$\lambda = 60{,}64 + 0{,}93x$		$-0{,}93$
$57{,}50 + 2{,}08x$		$-1{,}23$
$58{,}19 + 2{,}11x$	$\lambda = 63{,}85$	$-0{,}48$
$61{,}86 + 1{,}03x$	$x = 2{,}446$	$+0{,}54$
$61{,}80 + 1{,}12x$		$+0{,}69$
$61{,}90 + 1{,}04x$		$+0{,}60$
$57{,}42 + 2{,}99x$		$+0{,}91$

In allen diesen Versuchsreihen, mit Ausnahme der zweiten, wurde dieselbe Retorte angewendet, ein Umstand, der zur Controlle der erhaltenen Resultate dienen kann, da die x in den verschiedenen Reihen, der Bedeutung dieser Quantität gemäfs, sich ungefähr wie die dazu gehörigen $V - L$ verhalten sollen. Diese Proportion findet sich in der That nicht gut erfüllt. Namentlich weichen

Digitized by Google

die bei Alkohol und Terpenthinöl gefundenen Werthe von x stark von den vermutheten ab. In der That ist bei diesen beiden Versuchsreihen die Aenderung im Werthe der Coëfficienten $\frac{Z}{b}$ ziemlich gering, die Rechnung also weniger sicher. Ich habe deſshalb in diesen Fällen versuchsweise für x Werthe angenommen, welche den bei den anderen Versuchsreihen sich ergebenden Zahlen entsprechen, nämlich bei Alkohol $x=1{,}02$, bei Terpenthinöl $x=2{,}3$; dann lieferten die einzelnen Versuche folgende Werthe für λ:

Alkohol.	Abweichungen vom Mittel.	Terpenthinöl.	Abweichungen.
169,48	−0,91	61,56	+0,69
168,80	−0,23	63,13	−0,88
168,08	+0,49	63,07	−0,82
168,31	+0,26	62,34	−0,09
167,53	+1,04	62,02	+0,23
169,21	−0,64	61,37	+0,88
168,57 im Mittel.		62,25 im Mittel.	

Ich möchte diese Zahlen für richtiger halten, als die obigen.

Fassen wir nun die gewonnenen Resultate noch einmal kurz zusammen.

Beim Wasser ergaben die vorläufigen Versuche, als sicher zu kleines Resultat, $\lambda=426{,}7$

und 424,

eine spätere Versuchsreihe 431,72

und endlich die beiden letzten Reihen 433,85

und 431,95

Die Resultate der letzten drei Versuchsreihen weichen also wenig unter einander ab. Ein besonderes Zutrauen verdient die letzt genannte Zahl, weil die Versuche, aus denen sie hergeleitet ist, mit besonderer Sorgfalt ausge-

Digitized by Google

führt wurden, und der Quotient $\frac{\Delta}{4}$ bei denselben sehr variirt. In runder Zahl würde ich daher die latente Wärme des Wasserdampfes bei 80° R. zu 432 angeben.

Bei den übrigen Flüssigkeiten fand ich folgende Werthe:

Alkohol $\lambda = 171{,}40$, oder vielleicht richtiger $= 168{,}6$
Schwefeläther $\lambda = 71{,}97$
Terpenthinöl $\lambda = 59{,}23$ $62{,}25$
Citronenöl $\lambda = 63{,}85$

Der untersuchte Alkohol enthielt, seiner Dichte nach zu urtheilen, etwa $\frac{1}{2}$ Volumenprocent Wasser; weshalb der gefundene Werth der latenten Wärme vielleicht etwas zu hoch ist.

Interessant ist die Thatsache, dafs die procentisch gleich zusammengesetzten Citronenöl- und Terpenthinöl bei ihren respectiven Siedetemperaturen nahe dieselbe latente Wärme besitzen.

Was die Genauigkeit der Zahlenwerthe betrifft, so darf die Geringfügigkeit der mitgetheilten Abweichungen uns nicht zu einem allzu günstigen Urtheile verleiten. Es stellen nämlich diese Abweichungen nicht unser obiges Δ selbst, sondern die Differenzen desselben von einem mittleren Werthe δ dar; und dieses δ kann unter Umständen, wenn nämlich eine oder die andere Fehlerquelle bei allen Versuchen derselben Reihe nahe denselben Effect ausübt, immer noch grofs genug seyn. Indefs hoffe ich, den über die muthmafslichen Gränzen von Δ angestellten Betrachtungen zufolge, dafs die Unsicherheit meiner Resultate 5° R. nicht übersteigen werde.

Ich werde schliefslich noch einige zerstreute Versuche mittheilen, die ich über die latente Wärme der Dämpfe von Steinöl und wasserhaltigem Alkohol angestellt habe.

Digitized by Google

Das käufliche Steinöl ist keine homogene Flüssigkeit, sondern ein Gemenge zweier Oele, welche bei sehr verschiedener Temperatur sieden, und die sich nach Saussure durch fractionirte Destillation von einander trennen lassen. Mir gelang diese Trennung nicht vollkommen, vermuthlich, weil ich die Destillation nur im Kleinen vornehmen konnte; und es war daher nicht möglich, bei einem der beiden Bestandtheile die latente Wärme in der obigen Art zu untersuchen. Da es mir jedoch interessant schien, zu erfahren, wie sich die in den Dämpfen der beiden constituirenden Oele latenten Wärmemengen zu einander verhalten, so stellte ich mit zwei verschiedenen Fractionen einige Versuche an, welche so angeordnet wurden, dafs während der Operation die Temperatur der siedenden Flüssigkeit keine erhebliche Steigerung erfuhr, und berechnete dieselbe versuchsweise ganz in der dargelegten Art, obgleich die Annahme, dafs die übergehenden Dämpfe die Temperatur der siedenden Flüssigkeit haben, in diesem Falle gewifs nicht streng richtig ist.

Bei der zweiten Versuchsreihe mit Wasser, wo ich dieselbe Retorte anwendete, ergab sich:

$x = \frac{OH}{1000}.(U-L) = 0{,}93$ und also $\frac{OH}{1000}$ ungefähr $= 0{,}015$.

Diesen Werth nahm ich auch bei den vorliegenden Versuchen an, und berechnete x nach der Formel:

$x = 0{,}015\,(K - L)$.

Die so gefundene x, so wie auch die Werthe, welche K selbst in den einzelnen Versuchen besafs, habe ich in der Tafel ebenfalls mitgetheilt. Die Angaben der spec. Wärme beziehen sich auf Versuche, die ich mit den beiden betreffenden Fractionen des Steinöls nach der Abkühlungsmethode anstellte, denen ich jedoch wenig Sicherheit zutraue, weshalb jene Zahlen durchaus nur als ungefähre Näherungen zu betrachten sind.

Digitized by Google

Die Resultate der vier angestellten Versuche sind:

1) $\lambda = 62°,26$
2) $\lambda = 62°,96$
3) $\lambda = 60°,33$
4) $\lambda = 58°,53$

Aus diesen Zahlen scheint wenigstens hervorzugehen, dafs der latenten Wärme in den Dämpfen der beiden Bestandtheile des Steinöls nicht sehr verschiedene Werthe zukommen.

Reihe VII. Wasserhaltiger Alkohol.

Die achte Tafel enthält Experimente, die mit Wasserhaltigem Alkohol angestellt wurden. Ich wünschte zu ermitteln, ob die Dämpfe, welche aus einer solchen Flüssigkeit beim Sieden aufsteigen, dieselbe latente Wärme enthalten, wie sie nach der Temperatur dieses Dampfes, und nach dem Gehalte desselben an Alkohol und Wasser, aus der bekannten latenten Wärme des Alkohols und des Wassers zu berechnen ist, oder nicht. Der letztere Fall würde darauf hindeuten, dafs beiderlei die Dämpfe nicht unabhängig neben einander bestehen, sondern theilweise zu einer Verbindung zusammentreten. Eine definitive Entscheidung, ob eine solche Verbindung existire oder nicht, können wir indefs auf diesem Wege doch nicht erwarten; denn die Möglichkeit einer solchen Verbindung kann selbst dann nicht geläugnet werden, wenn das Resultat der Versuche der Berechnung nicht widerspricht. Ueberdiefs fordert die Verwirklichung der angedeuteten Vergleichung eine genaue Kenntnifs der Abhängigkeit zwischen der latenten Wärme: λ_x des Dampfes und der Temperatur desselben: T_x, und das Gesetz von Clemens und Desormes, dem zufolge:

$$\lambda_x + \sigma . T_x = Const.$$

seyn würde, ist immer nur eine Näherungsformel, deren Anwendung im gegenwärtigen Falle gewagt erscheint.

Ich theile indefs meine Versuche vollständig mit, und enthalte mich, aus denselben irgend welche Folgerung zu ziehen.

Digitized by Google

Sei b_0 das Gewicht des übergegangenen Alkohols

b_1 " " " " Wassers

und setzen wir die Gleichungen voraus:

$$\lambda_x + \sigma T_x = \lambda + \sigma V_0$$
$$\Lambda_x + T_x = \Lambda + V_1$$

wo λ und Λ die latente Wärmemengen des Alkohols und des Wassers bei deren respectiven Siedetemperaturen V_0 und V_1 sind, so liefert ein jeder Versuch eine Gleichung:

$$b_0(\lambda + \sigma(V_0 - t_1)) + b_1(\Lambda + V_1 - t_1) = a(t_1 - t_0) + g + \gamma + \varphi$$

oder

$$\lambda + \sigma V_0 + \frac{b_1}{b_0}(\Lambda + V_1) = \frac{a}{b_0}t_1 - t_0) + \frac{g+\gamma+\varphi}{b_0} + t_1\left(\sigma + \frac{b_1}{b_0}\right)$$

Ich sah nun zu, ob diese Gleichungen durch die oben für $\lambda + \sigma V_0$ und $\Lambda + V_1$ erhaltenen Werthe verificirt werden. So ergab sich:

	Berechnet.	Differenz.
$\lambda + \sigma V_0 + 0{,}1582(\Lambda + V_1) = 284{,}30$	287,2	— 2,9
$\lambda + \sigma V_0 + 0{,}1707(\Lambda + V_1) = 290{,}1$	293,61	— 3,5
$\lambda + \sigma V_0 + 0{,}1805(\Lambda + V_1) = 294{,}3$	298,6	— 4,3
$\lambda + \sigma V_0 + 0{,}2383(\Lambda + V_1) = 321{,}7$	328,2	— 6,5
$\lambda + \sigma V_0 + 0{,}2572(\Lambda + V_1) = 333{,}5$	337,9	— 4,4
$\lambda + \sigma V_0 + 0{,}7181(\Lambda + V_1) = 608{,}7$	573,9	— 34,2

Die Differenzen sind, mit Ausnahme des letzten Versuches, der Art, dafs sie zur Noth Fehlern in der Beobachtung zur Last gelegt werden können; und was den letzten Versuch betrifft, so wurde derselbe unter höchst ungünstigen Umständen angestellt. Ich bestimmte nämlich um b_0 und b_1 ermitteln zu können, vor wie nach dem Versuche das Gewicht und die Dichte der Flüssigkeit in der Retorte. Bei jenem Versuche nun, wo die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit nur etwa 5 Proc. Alkohol enthielt, mufste eine fehlerhafte Bestimmung des spec. Gewichts sehr erhebliche Unrichtigkeiten in b_0 und b_1 zur Folge haben.

Indefs ist es doch bemerkenswerth, dafs die Rechnung stets gröfsere Zahlen gab, als der Versuch.

Digitized by Google

	a				Z	L	m	OH
				I. Wasser.				
1.	70600	1033,8	9°,951	17°,078	5,5	11,9	+ 56,3	80,1
2.	70650	1393,6	11 ,284	20 ,230	4,5	12,3	+111,9	83,3
3.	70650	1089,2	10 ,440	17 ,952	3,5	12,5	+ 39,1	81,3
4.	70650	1225,6	10 ,337	18 ,737	4,45	12,6	+ 54,2	83,2
5.	70650	1037,7	11 ,977	18 ,917	6,5	12,5	+124,6	80,1
				II. Wasser.				
1.	70600	1717	10°,932	22°,789	3,5	16,8	— 0,25	103,2
2.	70600	1899,2	10 ,574	23 ,618	3,5	16,9	+ 2,6	105
3.	70600	1596	11 ,035	22 ,073	5,33	17,0	+ 21,8	101,8
4.	70600	1713,7	10 ,731	22 ,520	7,67	17,0	— 32,2	103,2
5.	70600	2021,5	10 ,266	24 ,124	7,17	16,8	— 19,8	107
6.	70600	1456,3	11 ,630	21 ,688	3,67	17,0	+ 19,5	100
				III. Alkohol.				
1.	70574	2316,3	6°,115	12°,624	4	10,8	— 37,6	80
2.	70574	1955,9	12 ,111	17 ,417	3,55	12,8	+ 44,6	78,2
3.	70574	2404,8	10 ,235	16 ,715	4,65	10,8	+ 82,5	80
4.	70620	2144,3	11 ,363	17 ,109	4,5	11,1	+ 89,9	79
5.	70620	2198,1	11 ,914	17 ,724	5	11,0	+124,1	82,2
6.	70620	2894,1	10 ,392	18 ,250	3,5	10,9	+ 76,7	82,2

Digitized by Google

IV. Schwefeläther.

1.	70558,4	2362,3	12°,968	15°,525	2,3	11,6	+ 39,8	82,3
2.	70558,4	2338,1	13 ,137	15 ,690	2,25	11,5	+ 41,8	83,2
3.	70558,4	1881,2	11 ,796	13 ,885	2,95	11,9	+ 16,0	72,3
4.	70558,4	2034,1	13 ,326	15 ,522	2,75	12,1	+ 39,6	80,0
5.	70558,4	1873,9	12 ,466	14 ,545	2,4	12,2	+ 21,6	74,0
6.	70558,4	1716,5	12 ,214	14 ,103	2,5	12,2	+ 18,5	72,3

V. Terpenthinöl.

1.	70558	2729,2	12°,576	16°,557	2,15	13,1	+ 20,3	79,4
2.	70577	1929,9	11 ,898	14 ,745	2,5	13,0	+ 5,1	72,0
3.	70577	2594,2	11 ,710	15 ,517	3,65	12,8	+ 19,7	75,3
4.	70577	2508,9	11 ,945	15 ,611	3,0	12,6	+ 22,6	78,5
5.	70579,5	1835,0	8 ,548	11 ,245	2,3	8,4	+ 21,2	75,0
6.	70598,3	2593,1	9 ,517	15 ,326	2,1	8,9	+ 33,6	80,0

VI. Citronenöl.

1.	70571	1609,7	10°,432	13°,042	1,5	10,2	+ 15,6	77,0
2.	70616	1802,2	10 ,227	13 ,034	3,75	9,4	+ 53,9	79,7
3.	70616	1773,7	10 ,204	12 ,979	3,75	9,1	+ 55,6	81,0
4.	70616	2227,3	8 ,839	12 ,521	2,3	9,5	+ 20,6	77,6
5.	70616	1608,7	9 ,691	12 ,338	1,8	10,2	+ 9,8	72,6
6.	70616	2348,6	10 ,476	14 ,327	2,45	10,4	+ 28,8	81,7
7.	70616	1836,7	10 ,550	13 ,420	5,5	10,7	+ 43,4	76,4

Digitized by Google

VII. Steinöl.

	a	b	t_0	t_1	Z	L	OH	V	x	σ	m
1.	70547,3	1549,2	12°,842	14°,839	2,5	13,2	70	79°,0	0,975	0,5	+ 6
2.	70547,3	1777,9	13 ,583	15 ,919	1,3	14,2	70	80 ,0	0,975	0,5	+ 5,9
3.	70547,3	1610,7	14 ,674	17 ,007	1,8	14,0	76	109 ,3	1,41	0,51	+32
4.	70540	2224,6	15 ,935	19 ,051	2,75	13,9	80	108 ,8	1,41	0,51	+60

VIII. Wasserhaltiger Alkohol.

	a	b_0	b_1	t_0	t_1	Z	L	OH	x	m
1.	70565,5	1173,3	185,6	10°,550	14°,957	4,25	11,0	78,0	0,96	+42,1
2.	70491,4	1925,2	328,7	13 ,255	20 ,691	3,4	17,2	94,5	0,7	— 3,1
3.	70491,4	2001,9	361,2	13 ,310	21 ,131	4,25	17,1	95,8	0,66	+ 3,7
4.	70491,4	1468,1	349,8	14 ,051	20 ,346	2,3	17,3	92	0,7	+ 2,0
5.	70560	1794,8	461,3	12 ,072	20 ,110	4,55	17,6	93	0,77	—53,4
6.	70560	1060,2	761,3	13 ,578	22 ,222	7,5	17,7	98	0,83	—40,1

Digitized by Google

II. *Untersuchung über die Ausdehnung der Gase; von Hrn. V. Regnault.*

(Mit einigen Abkürzungen aus den *Ann. de chim. et de phys. S. III. T. IV. p.* 5.)

Erster Theil. Ueber die Ausdehnung der atmosphärischen Luft.

Es giebt in der Physik kein numerisches Element, welches öfters untersucht worden ist als der Ausdehnungscoëfficient der Luft, und dennoch können wir nicht sagen, dafs derselbe bisher mit hinreichender Genauigkeit bekannt gewesen sey. Die Versuche der älteren Physiker haben so abweichende Zahlen geliefert, dafs sich nichts daraus herleiten läfst. Die schönen Versuche von Hrn. Gay-Lussac schienen dieser Unsicherheit für immer ein Ende zu machen. Sie zeigten, dafs der Coëfficient zwischen 0° und 100° C. gleich ist für alle Gase und selbst für die Dämpfe, ein wenig entfernt von ihrem Verdichtungspunkt; und dafs er 0,375 betrage. Dieser Werth wurde von allen Physikern angenommen und angewandt, bis in den letzten Jahren Hr. Rudberg, ein schwedischer Physiker, Zweifel an dessen Richtigkeit erhob. Durch eine Reihe sorgfältig angestellter Versuche zeigte derselbe, dafs der Gay-Lussac'sche Coëfficient zu grofs sey, und der wahre Werth des Coëfficienten zwischen 0,364 und 0,365 liege.

[Da die Rudberg'schen Abhandlungen bis dahin noch ganz unbekannt in Frankreich waren, so giebt nun Hr. Regnault aus diesen Ann. Bd. 41. S. 271 u. 558, und Bd. 44. S. 119 einen Auszug von denselben. Dann setzt er hinzu: darf die Zahl 0,3646, welche das mittlere Resultat von Rudbergs Versuchen ist, von nun an bei den physikalischen Rechnungen zugelassen werden? Es scheint mir, dafs neue Versuche nöthig seyen, um alle Zweifel in dieser Hinsicht zu heben. Ich habe nicht angestanden, solche zu unternehmen, überzeugt, dafs dieselben, selbst wenn sie nur die Resultate des geschick-

Digitized by Google

ten schwedischen Physikers bestätigten, einigen Nutzen für die Wissenschaft haben würden.]

Ich habe meine Versuche auf viererlei Weise angestellt.

Erste Reihe von Versuchen.

Sie wurde nach einer Methode angestellt, ähnlich der, welche Rudberg bei seiner ersten Arbeit anwandte, und die übrigens dieselbe ist, nach welcher Dulong und Petit das Quecksilberthermometer mit dem Luftthermometer verglichen. Nur ersetzte ich die kleine Kugel von Rudberg, die nicht mehr als 150 bis 200 Grammen Quecksilber enthielt, durch cylindrische Behälter von 25 bis 30 Mm. Durchmesser und etwa 110 Mm. Länge, die 800 bis 1000 Grm. Quecksilber fafsten. Ich zog die cylindrische Form der sphärischen vor, weil sie nicht, wie diese, Refractionswirkungen hervorbringt, die, wenn man von weitem mittelst Fernröhre die gehobenen Quecksilbersäulen mifst, zu merklichen Fehlern Anlafs geben können. Es schien mir auch, als sey es zweckmäfsig, den Luftbehälter geräumiger zu nehmen.

Der cylindrische Behälter AB (Taf. IV. Fig. 6.) endigt in einer thermometrischen Röhre ACD, successive von 0,5 bis 2 Mm. innerem Durchmesser, die zu einer feinen Spitze ausgezogen und am Ende rechtwinklich gekrümmt war.

Dieser Apparat ist mittelst eines Pfropfen E in den Deckel KK' eines weifsblechernen Gefäfses V eingelassen, in welchem man Wasser zum Kochen bringt. Der im untern Theile des Gefäfses gebildete Dampf ist genöthigt durch den ringförmigen Raum LL' zu gehen, welcher bezweckt, die Abkühlung desselben durch den Contact mit der äufsern Luft zu verhindern, ehe er durch das Seitenrohr M entweicht. In N findet sich eine Tubulatur und unmittelbar dahinter in der inneren Wand ein kleines kreisrundes Loch O; mittelst eines Pfropfens

Digitized by Google

befestigt man in der Tubulatur ein gekrümmtes Glasrohr *F*, welches als Manometer dient. Eins der offenen Enden desselben geht durch das Loch *O*, und befindet sich sonach in unmittelbarer Berührung mit dem Innern des Gefäfses; das andere gemeinschaftet mit der Luft. Die in seinen beiden senkrechten Zweigen enthaltene Wassersäule zeigt durch ihre Niveau-Unterschiede, ob der Druck innen und aufsen derselbe sey; der Behälter *AB* und dessen Thermometerröhre befindet sich demnach vollständig vom Dampfe des siedenden Wassers eingeschlossen.

Wenn das Wasser in vollem Kochen ist, fügt man mittelst einer Kautschuckröhre an die Thermometerröhre einen Trockenapparat. Dieser Apparat besteht aus gekrümmten Röhren *G*, *G'*, jede von etwa 1 Meter Länge und 20 Mm. Durchmesser. Diese Röhren sind mit zerstofsenen, und mit concentrirter Schwefelsäure benetzten Bimsteinstücken gefüllt, durch Kautschuckröhren mit einander verknüpft und mit einer kleinen Handluftpumpe *P* verbunden. Mittelst dieser Pumpe macht man den Apparat 20 bis 30 Mal luftleer und läfst dabei, durch zweckmäfsiges Oeffnen der Hähne, die Luft sehr langsam wieder einströmen. Zuletzt öffnet man die Hähne vollständig, damit die Luft des Behälters in freie Gemeinschaft mit der Atmosphäre komme.

Man läfst nun den Apparat eine halbe bis ganze Stunde stehen, und löfst dann den Trockenapparat ab. Da man fürchten könnte, dafs der Bimstein sich zufällig an einigen Stellen in den Röhren *G*, *G'* angehäuft hätte, und somit die dazwischen befindliche Schwefelsäure ein zusammenhängendes Hindernifs für den Eintritt der Luft abgäbe, diese also einen verstärkten Druck erforderte, um in den Behälter zu gelangen, so traf ich immer die Vorsicht, zuvörderst das Kautschuckrohr *a* abzulösen. Es ist klar, dafs auf diese Weise, selbst wenn die Luft des Behälters sich unter einem etwas geringeren

Digitized by Google

Druck als der der Atmosphäre befände, doch die zwischen a und D vorhandene ausgetrocknete Luft in den Behälter dringen und das Gleichgewicht herstellen würde. Bei meinen Versuchen war diese Vorsicht überflüssig, weil der Bimstein mit der Schwefelsäure nur getränkt war. Man löste hierauf das Kautschuckrohr D ab und liefs den Apparat einige Minuten in unmittelbarer Gemeinschaft mit der Atmosphäre stehen. Endlich schmolz man die Thermometerspitze vor dem Löthrohre zu, und zeichnete zugleich den Barometerstand auf. Somit war der Behälter AB gefüllt mit trockner Luft von der Temperatur des Dampfes und unter dem Druck der Atmosphäre.

Der Behälter AB wurde nun aus dem Kessel genommen und auf dem Gestell Taf. IV. Fig. 7. befestigt. Diefs besteht aus einer kreisrunden Platte EE' versehen mit einer Oeffnung O in der Mitte und getragen von drei senkrechten Füfsen P, P', P'', die, der gröfsern Festigkeit wegen, unten durch den Metallring QQ' verbunden sind. Um die Oeffnung stehen symmetrisch drei schiefe Metallstifte oben versehen mit einzuschraubenden Kugeln. Auf diesen Kugeln ruht der Luftbehälter, und dessen thermometrischer Stiel ist in der Oeffnung mittelst eines Pfropfens befestigt. Mittelst der Schraube V in dem beweglichen Riegel MN giebt man ihm einen gröfseren Halt.

An einem der beweglichen Füfse P' befindet sich ein Querriegel mn, der ein bewegliches Stück A trägt, das in Fig. 8. vergröfsert dargestellt ist. Diefs besteht aus einem eisernen Löffel K, befestigt an einem eisernen Stiel fg, welchen man in dem Stück $abcd$ beliebig heben und senken kann. Dieses Stück ist verschiebbar auf dem horizontalen Arm mn, welcher seinerseits, mittelst der Schraube r, in verschiedenen Höhen an dem Fufse P' befestigt werden kann.

An einem andern Fufse P sitzt mittelst einer Hülse

Digitized by Google

und Schraube ein horizontales Stück *st*, welches eine Schraube trägt, die oben und unten in eine etwas abgerundete Spitze endigt.

Der Behälter ist dergestalt in dem Apparat befestigt, dafs der gekrümmte Theil *CD* des Thermometerrohrs genau gegen den Fufs *P'* gerichtet ist, und man bezeichnet an diesem Fufs *P'* die Höhe, in welcher das bewegliche Stück *mn* befestigt werden mufs, damit der Mittelpunkt des kleinen Löffels *K* sich genau in der Höhe und in der Richtung des gekrümmten Theiles *CD* befinde.

Hierauf bringt man den Apparat über eine kleine Schale mit Quecksilber, so, dafs das Thermometerrohr wenigstens 5 bis 6 Centimeter tief in das Quecksilber eintaucht. Zuvor hat man mittelst einer sehr feinen Feile einen Strich auf den Stiel *CD* gemacht, da, wo man ihn abbrechen will. Nun bricht man die Spitze mittelst einer kleinen Zange ab; das Quecksilber dringt in das Thermometerrohr und steigt bis zu einer gewissen Höhe in den Behälter; man umgiebt diesen nun mit Schnee oder fein gestofsenem Eise und läfst den Apparat eine oder anderthalb Stunden ruhig stehen, damit er genau die Temperatur des schmelzenden Eises annehme. Zuvor läfst man den Löffel bis zur richtigen Höhe in das Quecksilber hinunter. Von Zeit zu Zeit giebt man dem Apparate kleine Stöfse, damit die Widerstände, welche das Quecksilber beim Aufsteigen in dem Thermometerrohre etwa erleidet, überwunden werden.

Nun läfst man den Löffel längs seinem Arme fortrücken bis die Oeffnung des Haarröhrchens in das Wachs eindrückt, und zugleich zeichnet man genau den Barometerstand auf. Man läfst das Stück *st* längs dem Fufs *P* hinab und bringt die Spitze der Schraube genau mit dem Quecksilber in Niveau. Man schafft das den Behälter umgebende Eis vollständig fort und läfst die gehobene Quecksilbersäule sich mit der Temperatur der umgebenden Luft in Gleichgewicht setzen.

Digitized by Google

Es handelt sich nun darum die Höhe des aufgestiegenen Quecksilbers zu messen. Dazu bediene ich mich eines Kathetometers von Hrn. Gambey, der durch seinen Vernier unmittelbar 0,02 Mllm. ablesen läfst. Man visirt mit dem horizontalen Fernrohr nach dem Niveau des Quecksilbers [1]) in der Röhre AB, läfst dann das Fernrohr herunter und visirt nach der obern Spitze der Schraube. Addirt man nun zu dem so erhaltenen Niveau-Unterschied den zuvor mit demselben Instrumente gemessenen Abstand zwischen den beiden Spitzen der Schraube, so hat man die gesammte Höhe des aufgestiegenen Quecksilbers. Gewöhnlich visirte ich direct nach der unteren Spitze der Schraube, nachdem ich die Schale T gesenkt hatte, was leicht durch Fortnahme der Unterlage S geschah.

Man nimmt nun den Behälter AB mit dem gehobenen Quecksilber fort, wägt ihn, füllt ihn dann ganz mit Quecksilber, kocht dieses, um Luft und Feuchtigkeit vollständig auszutreiben, und umgiebt ihn mit Eis, dabei die Spitze in eine mit Quecksilber gefüllte Schale haltend. Nach Verlauf von anderthalb bis zwei Stunden, wenn man sicher ist, dafs das Quecksilber an der Mündung der Spitze vollkommen stationär geworden, entfernt man das Eis, und sammelt das Quecksilber, welches vermöge der Ausdehnung zum Apparat heraustritt, in einer kleinen Schale. Man hängt hierauf den Behälter in demselben Siedeapparat auf, der zur Ausdehnung der Luft gedient hat; und fängt das ausfliefsende Quecksilber in einem Schälchen auf. Zugleich zeichnet man den Baro-

1) Bei Visirung mit dem Fernrohr nach dem oberen Umrifs des Meniscus hat man sich wohl in Acht zu nehmen, dafs man nicht durch Reflexionswirkungen der krummen Fläche des Quecksilbers zu Fehlern verleitet werde. Am sichersten schien mir das Verfahren, hinter dem Meniscus, in Richtung des nach demselben gehenden Strahls, eine Lichtflamme zu stellen, so dafs sich der Meniscus mit schwarzem Umrifs auf diese Flamme projicirt.

Digitized by Google

meterstand zur Zeit des Siedens an. Man wägt das in dem Schälchen aufgefangene Quecksilber, so wie den Behälter mit dem noch darin vorhandenen Quecksilber. Sonach kennt man das Gewicht Quecksilber von 0°, welches das Volum des Behälters bei 0° vollständig füllt, und hat alle nothwendigen Angaben um 1) die Ausdehnung der Hülle, und 2) die Ausdehnung der darin enthaltenen Luft zu berechnen.

Sey H der Barometerdruck zur Zeit, da man die ausgezogene Spitze der Röhre vor dem Löthrohre zubliefs; T die Siedetemperatur des Wassers unter diesem Druck; H' der Barometerdruck, als man die unter Quecksilber getauchte Spitze mit Wachs verschlofs; h die Höhe des aufgestiegenen Quecksilbers; P das Gewicht desselben; P' das Gewicht des Quecksilbers von 0°, welches den Apparat bei 0° füllt; p das Gewicht des Quecksilbers, welches durch die Ausdehnung von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zum Siedepunkt $T_{,}$ des Wassers, unter dem Druck $H_{,}$, ausgetreten ist; endlich 100 δ die Ausdehnung der Räumlichkeit des Glases von 0° bis 100° C, und 100 α die Gröfse, um welche sich ein trocknes Luftvolumen Eins innerhalb derselben Gränzen ausdehnt.

Vorausgesetzt, der Einfachheit wegen, die Höhen H, H', h seyen auf 0° reducirt, so haben wir zur Bestimmung von δ die Gleichung:

$$(P'-p)\left(1+\frac{T_{,}}{5550}\right)=P'(1+\delta T_{,}),$$

woraus:

$$\delta=\frac{(P'-p)\left(1+\frac{T_{,}}{5550}\right)-P'}{P'T}$$

und zur Bestimmung von α:

$$(P'-P)(1+\alpha T)\frac{H'-h}{H}=P'(1+\delta T),$$

woraus:

Digitized by Google

$$1+\alpha T=\frac{P'(1+\delta T)H}{(P'-P)(H'-h)}.$$

Als ich meine Versuche auf die beschriebene Weise anstellte, gewahrte ich bald eine sehr ernste Fehlerquelle. Beim Abbrechen der Spitze des thermometrischen Rohrs unter Quecksilber fand ich nämlich, dafs, selbst wenn die Spitze fast ein Decimeter unter Quecksilber war, immer eine kleine Luftmenge aufgesogen ward, die sich der Luft im Behälter hinzufügte. Das Quecksilber benetzt nicht das Glas; zwischen beiden bleibt immer ein kleiner, wahrscheinlich mit Luft gefüllter Raum. In dieser Scheide wird die Luft während der Aufsteigung des Quecksilbers aufgesogen, wie man diefs zuweilen an ganzen Luftblasen sieht, die als Stempel wirkend sich in der Thermometerröhre erheben.

Ich hatte anfangs viele Mühe diefs Eintreten der äufseren Luft zu entfernen; endlich gelang es, indem ich den in Quecksilber getauchten Theil der Röhre mit mehrern kleinen Scheiben aus einer leicht vom Quecksilber näfsbaren Substanz, wie blankes Messing, umgab. Um völlig gegen diese Fehlerquelle gesichert zu seyn, verband ich damit noch ein anderes Mittel; vor dem Abbrechen der Spitze und nach Anfassen derselben mit der Zange, gofs ich nämlich auf das Quecksilber eine Schicht concentrirter Schwefelsäure. Sobald der Behälter durch das Eis auf Null gebracht ist, nimmt man diese Schicht Säure fort, reinigt die Oberfläche des Quecksilberbades und läfst dann das Stück *Kn* hinab.

Es ist auch wichtig, dafs die Eisenzange, mit welcher man die Spitze der thermometrischen Röhre abbricht, immer etwas entfernt bleibe von dem mit der Feile auf dem Stiel gemachten Strich, wo der Bruch geschieht. Sonst, wenn die Mündung der thermometrischen Röhre mit der Zange in Berührung kommt, sieht man in der Röhre noch eine kleine Blase aufsteigen, die von der an der Zange haften gebliebenen Luft herrührt.

Digitized by Google

In folgender Tafel vereinige ich die Resultate von 14 nach diesem Verfahren angestellten Versuchen:

No.	H	H'	h	p	p'	T
	mm.	mm.	mm.	grm.	grm.	
1	760,03	760,57	111,02	856,145	119,915	100°,00
2	759,67	755,72	98,67	770,465	116,780	99 ,99
3	750,40	749,81	99,82	805,75	121,60	99 ,64
4	744,61	744,78	100,60	800,27	120,19	99 ,43
5	747,99	748,79	106,35	790,69	114,31	99 ,55
6	751,48	752,68	102,32	913,48	137,74	99 ,68
7	763,27	763,27	97,45	855,24	136,318	100 ,13
8	765,34	765,00	102,50	854,86	130,60	100 ,20
9	764,14	763,92	102,87	805,14	122,79	100 ,16
10	763,34	763,62	102,17	854,79	131,10	100 ,13
11	754,55	752,34	105,80	790,49	113,364	99 ,80
12	750,29	750,57	68,48	853,82	163,794	99 ,64
13	751,94	751,72	74,91	769,452	141,710	99 ,70
14	764,62	764,50	122,31	853,447	108,417	100 ,18

No.	H_t	T_t	p	$100\,\delta$	$1+100\,\alpha$
	grm.		mm.		
1	760,60	100°,02	12,870	0,002714	1,36556
2	753,75	99 ,77	11,665	0,002576	1,36626
3	753,75	99 ,77	11,665	0,002650	1,36659
4	744,60	99 ,43	12,050	0,002601	1,36579
5	748,20	99 ,56	11,931	0,002592	1,36625
6	748,20	99 ,56	11,931	0,002680	1,36549
7	763,30	100 ,13	13,015	0,002544	1,36673
8	765,30	100 ,20	13,025	0,002537	1,36634
9	764,10	100 ,16	12,225	0,002583	1,36689
10	763,51	100 ,14	13,005	0,002548	1,36610
11	754,50	99 ,80	11,942	0,002607	1,36671
12	754,50	99 ,80	11,942	0,002570	1,36591
13	750,86	99 ,66	11,633	0,002576	1,36641
14	768,63	100 ,32	13,008	0,002551	1,36673
				Mittel	1,36623

Das Mittel aus den Resultaten der 14 Versuche ist: 1,36623; der Unterschied zwischen den beiden Extremen

Digitized by Google

1,36689 und 1,36549 beträgt: 0,00140, d. h. höchstens ein Tausendstel der zu messenden Gröfse.

Die Resultate der 14 Versuche sind sämmtlich gröfser als das Mittel 1,3646 aus den nach einem ganz ähnlichen Verfahren angestellten Versuchen Rudberg's. Ich glaube, dieser Unterschied kann davon herrühren, dafs bei den Rudberg'schen Versuchen das Phänomen der Aufsteigung der äufsern Luft stattfand. Ich kann schwerlich glauben, dafs bei seiner Operationsweise diese Fehlerquelle nicht aufgetreten sey; überdiefs ist sie ihm offenbar entgangen, da er nicht von ihr spricht.

Die aus dieser Aufsteigung entspringenden Fehler sind desto beträchtlicher, je kleiner das Luftvolum ist, mit dem man arbeitet. Es gelang mir nicht sogleich, dieses Aufsteigen zu vermeiden, ich bin überzeugt, dafs es bei meinen ersten Versuchen noch einen merklichen Einfluſs ausgeübt hat, und dadurch einige meiner Zahlen zu klein ausgefallen sind. Was mich in dieser Meinung bestätigt, ist: dafs ich von da an, wo das Aufsteigen unmöglich gemacht war, keine geringere Zahl als 1,3658 erhielt.

Zweite Versuchsreihe.

Die Methode, nach welcher die Versuche dieser zweiten Reihe angestellt wurden, war wenig verschieden von der bei der ersten Reihe befolgten; allein der Apparat war so eingerichtet, dafs das zum Versuch genommene Luftvolum beinahe dasselbe blieb bei der Temperatur des schmelzenden Eises und der des siedenden Wassers, so dafs alle Wirkung der Ausdehnung durch Wärme in eine Veränderung der Spannkraft umgewandelt war.

Ein Glasballon, 350 bis 400 Cubikcentimeter fassend, ist an eine thermometrische Röhre von etwa 38 Centm. Länge angeschmolzen, und an diese wiederum, 11 Centm. von dem Ballon, ein 50 Millimet. langes Stück einer sehr regelmäfsigen Röhre von so grofsem Durch-

Digitized by Google

messer, dafs sie nur eine sehr schwache Capillarwirkung ausüben kann. Am andern Ende ist das thermometrische Rohr zu einer Spitze ausgezogen und rechtwinklich umgebogen.

Zunächst war nun dieser Apparat genau zu aichen und sein Ausdehnungscoëfficient zu bestimmen. Zu dem Ende mufste man ihn bei 0° vollständig mit Quecksilber füllen. Das ist, wie alle Physiker begreifen werden, eine kitzliche Operation, denn es handelt sich um nichts Geringeres als um die Construction eines Thermometers, dessen Behälter ungefähr 5 Kilogrm. Quecksilber fafst.

Um das Quecksilber in die Kugel zu bringen, verband man dieselbe, mittelst Kautschouk *D* (Taf. IV. Fig. 9.) mit einer gekrümmten und an einem Gestell befestigten Röhre *DE*, in welche man das Quecksilber gofs. Wenn das Kaliber der thermometrischen Röhre nicht zu fein ist, füllt sich die Kugel bis zu drei Vierteln leicht, ohne dafs man durch das Rohr *E* zu saugen braucht; allein um die Füllung zu vollenden, ist man genöthigt, einige Male durch das Rohr *E* zu saugen. Am besten ist es, diese Röhre mit der kleinen Pumpe der Fig. 6 in Verbindung zu setzen. So vollendet man die Füllung in sehr kurzer Zeit.

Jetzt mufs man das Quecksilber sieden lassen. Zu dem Ende setzt man die Kugel *A* auf einen hohlen Rost *GG'*, oberhalb des kleinen Ofens *F* (Fig. 10.), giebt dabei der thermometrischen Röhre eine Neigung von etwa 45°, und taucht deren gekrümmte Spitze *CD* in eine Schale voll recht reinen Quecksilbers. Man legt zuvörderst einige Kohlen in den Ofen, unter den Rost, dann nach und nach einige auf den Rost und auf die Kugel, und endlich bedeckt man letztern ganz mit glühenden Kohlen. Wenn das Quecksilber in der Kugel sich dem Siedepunkt nähert, erhitzt man das Quecksilber in der Schale *D* mit einer Weingeistlampe, und mit einer zweiten solchen Lampe erhitzt man vorsichtig die thermo-

Digitized by Google

metrische Röhre ihrer ganzen Länge nach. Sobald das Quecksilber in der Kugel zu Sieden beginnt, muſs man die Operation mit der gröſsten Sorgfalt beaufsichtigen; denn wenn das Sieden zu lebhaft wird, wenn die Quecksilberdämpfe ein zu groſses Volum flüssigen Quecksilbers aus der Kugel treiben, ist es fast unmöglich zu verhüten, daſs der Apparat im Moment, wo das Sieden aufhört und das Quecksilber wieder in die Kugel tritt, zertrümmert wird. Es entstehen dann sehr lebhafte Stöſse, Rückschläge, die gewöhnlich den gekrümmten Theil *CD* der thermometrischen Röhre weit fortschleudern.

So wie man demnach das Quecksilber im Ballon sieden sieht, muſs man sich beeilen einen Theil der Kohlen fortzunehmen, um die Operation so regelmäſsig wie möglich zu machen. Wenn man glaubt die Feuchtigkeit sey vollständig ausgetrieben, oder selbst, wenn das Volum des Quecksilberdampfes etwas beträchtlich geworden ist, nimmt man die Kohlen gänzlich fort. Das Quecksilber flieſst dann in den Apparat zurück, und da es zuvor in der Schale erwärmt worden ist, so zertrümmert es die thermometrische Röhre nicht, was sonst unfehlbar geschehen würde. Ist die Kugel wiederum gefüllt, so sieht man nach, ob noch eine Spur von Feuchtigkeit zurückgeblieben sey; ist dieſs der Fall, so muſs das Sieden wiederholt werden. Im Allgemeinen ist es besser das Sieden mehrmals zu wiederholen, als es lange fortzusetzen; so verhindert man leichter das Zerbrechen des Apparats.

Wenn der Ballon ganz mit Quecksilber gefüllt ist, läſst man ihn auf die Temperatur der Luft erkalten, und umhüllt ihn dann mit einer dicken Lage von Eis. Es bedarf mehrer Stunden, damit die Quecksilbermasse gänzlich auf Null komme. Hat man sich versichert, daſs dieſs erreicht sey, so nimmt man die Schale mit Quecksilber fort und ersetzt sie durch eine leere. Man nimmt das Eis fort und erwärmt die Kugel von weitem durch einige

Digitized by Google

Kohlen, um sie auf eine etwas höhere Temperatur als die der äufseren Luft zu bringen. Hierauf hängt man sie in den Siedeapparat, Fig. 6. Taf. IV., dem man eine Verlängerung hinzugefügt hat, damit die thermometrische Röhre sich ganz in dem Dampf befinde. Man fängt das austretende Quecksilber mit einer Schale auf, wägt dieses und das im Apparat gebliebene; dadurch hat man die nöthigen Data zur Bestimmung der Geräumigkeit der Kugel bei 0°, und die Gröfse um welche sie sich von 0° bis 100° ausdehnt.

Um die Ausdehnung der Luft zu bestimmen, hängt man die Kugel in den Siedeapparat, nachdem das Quecksilber vollständig herausgeschafft worden, so dafs nicht das kleinste Tröpfchen mehr an deren oder der Röhre Wandung hängen geblieben ist. Man verknüpft die Kugel mit dem Trocken-Apparat, kurz, man verfährt ganz so, wie bei der Methode der ersten Reihe gezeigt wurde.

Nachdem das Ende der thermometrischen Röhre vor der Lampe zugeschmolzen worden, bringt man die Kugel auf das Gestell Fig. 11. Taf. IV., so dafs der erweiterte Theil B der Röhre sich unter dem Teller EE' befinde. Mittelst eines Korks befestigt man bei M auf dem Stiel eine blecherne Schale, in welche man gestofsenes Eis legt um den Raum B auf Null zu halten. Die thermometrische Röhre taucht in eine kleine Wanne mit Quecksilber. Man bricht die Spitze des gekrümmten Theiles CD ab, nimmt genau alle bei der ersten Methode beschriebenen Vorsichtsmafsregeln zur Verhütung des Eintretens der Luft, und umgiebt endlich den Ballon A mit Eis, nachdem man darüber einen blechernen Staucher gestellt hat, den man ganz mit zerstofsenem Eise anfüllt. Auch die Erweiterung B und den Theil des Stiels oberhalb der Spitze M umgiebt man mit Eis.

Einer der Füfse P' des Gestells ist versehen mit einem beweglichen Riegel mn, der das kleine Stück mit Löffel Fig. 8. trägt; letzteren läfst man in das Quecksil-

Digitized by Google

ber hinab. Man bezeichnet zuvor auf dem Fufs durch einen Strich den Punkt, wo man *mn* befestigen mufs, damit sich der Löffel *K* in der Höhe und Richtung der Röhre *CD* befinde.

Nachdem der Apparat ungefähr eine Stunde in dem Eise gewesen ist, verschliefst man die Spitze *D*, indem man den Löffel *K* vorschiebt; zugleich zeichnet man den Barometerstand auf, und bringt endlich die Spitze der Schraube *t*, die an einem besonderen kleinen Apparat befestigt ist, auf den Spiegel des Quecksilberbades herab.

Nun nimmt man das in der Schale *M* befindliche Eis heraus. Nach drei Viertel- oder einer ganzen Stunde, wenn man sicher ist, dafs die aufgestiegene Quecksilbersäule sich mit der Temperatur der äufseren Luft in Gleichgewicht gesetzt hat, mifst man mit dem Kathetometer die Höhe dieser Säule. Die Dimensionen der thermometrischen Röhre, und die Höhe, in welche die Wanne mit Quecksilber gestellt worden, sind so gewählt, dafs das Quecksilber in der Erweiterung *B* stehen bleibt und dieselbe zur Hälfte füllt.

Man nimmt den Apparat auseinander und wägt das eingetretene Quecksilber.

Die Röhre, welche die Erweiterung *B* bildete, wurde folgweise von verschiedenen Durchmessern genommen, indefs niemals von so grofsen, dafs die Capillarität Null gewesen wäre; diese wurde daher immer durch einen directen Versuch für den Theil der Röhre bestimmt, wo die Quecksilberkuppe stehen bleiben mufste. Zu dem Ende tauchte man diese Röhre, noch offen an beiden Enden, in die Quecksilberwanne, befestigte an den Schlitten, welcher das Fernrohr des Kathetometers führte ein horizontales Lineal, an dessen Ende sich ein senkrechter Stift befand, und brachte diesen nach einander mit dem Scheitel der Quecksilberkuppe in der Röhre und mit dem Quecksilberspiegel in der Wanne zur Berührung. Der vom

Digitized by Google

vom Nullpunkt des Nonius durchlaufene Weg gab die Capillardepression.

So hatte man denn alle Elemente, um die Ausdehnung der Luft zu berechnen. Mit Beibehaltung der beim früheren Verfahren gebrauchten Buchstaben zur Bezeichnung derselben Dinge, und überdiefs mit c die Capillardepression in dem Raum Be bezeichnend, hat man offenbar:

$$(1+\delta T)H=\left(1-\frac{P}{P'}\right)[H'-(h+c)](1+\alpha T),$$

woraus:

$$1+\alpha T=\frac{(1+\delta T)H}{[H'-(h+c)]\left(1-\frac{P}{P'}\right)}.$$

Wir setzen dabei immer voraus, alle Quecksilberhöhen seyen auf 0° C. reducirt.

Zu diesen Versuchen wurden drei Ballone A, B, C angewandt und successiv an thermometrische Röhren von verschiedenem Durchmesser angelöthet. Ich werde darnach eben so viele Versuchsreihen unterscheiden.

I. Die Data dieses Apparats waren:

$P=4330{,}0$ Grm. $\quad c=1{,}1$ Millim.

Den Ausdehnungscoëfficienten des Glases konnte man nicht bestimmen, weil der Apparat beim Auskochen des Quecksilbers zerbrach. Für den einzigen Versuch, der mit dem Apparat A gemacht wurde, nahm man an: $100\,\delta=0{,}002306$, was sich durch die Versuche mit den Ballon B ergab. Der Versuch gab für die Ausdehnung

	H.	H'.	$h+c$.	P'.	T.	$1+100\,\alpha$.
	mm.	mm.	mm.	grm.		
1	739,61	739,86	194,38	14,233	99°,23	1,36629

II. Dieser Apparat wurde mit dem Ballon B gebildet; man hatte:

$P=4724^{grm},34$; $p=65{,}708$; $c=1^{mm},10$;

$H=749{,}37$, woraus $T_1=99°,60$

und $100\,\delta=0{,}002306$.

Digitized by Google

	$H.$	$H'.$	$h+c.$	$P'.$	$T.$	$1+100\alpha.$
	mm.	mm.	mm.	grm.		
2	739,24	739,21	193,58	17,735	99°,22	1,36645
3	758,64	758,53	199,51	17,335	99 ,95	1,36593

III. Dieser Apparat wurde ebenfalls mit dem Ballon B construirt, aber mit einem weiteren Raum B an der thermometrischen Röhre. Für diesen Apparat fand sich:

$P=4306^{grm},86$; $p=66,68$; $c=0^{mm},22$

$H=769,04$, woraus $T_{,}=100°,34$

und $100\,\delta=0,002302$.

Mit diesem Apparat erhielt man die folgenden Zahlen:

	$H.$	$H'.$	$h+c.$	$P'.$	$T.$	$1+100\alpha.$
	mm.	mm.	mm.	grm.		
4	764,70	764,31	198,78	36,095	100°,18	1,36610
5	767,24	764,19	199,98	34,825	100 ,27	1,36585
6	768,10	767,40	199,62	34,845	100 ,30	1,36590
7	770,57	777,70	200,86	34,490	100 ,40	1,36615
8	771,07	770,26	190,53	41,780	100 ,41	1,36691

IV. Apparat, mit dem Ballon C construirt:

$P=4878^{grm},60$; $p=74,795$; $c=0^{mm},54$

$H_{,}=749,32$, woraus $T_{,}=99°,60$

und $100\,\delta=0,002349$.

	$H.$	$H'.$	$h+c.$	$P'.$	$T.$	$1+100\alpha.$
	mm.	mm.	mm.	grm.		
9	748,13	745,89	193,04	32,42	99°,56	1,36708
10	754,10	751,51	194,73	30,64	99 ,78	1,36695
11	740,14	744,53	196,86	32,305	99 ,26	1,36633
12	746,91	748,13	196,23	31,355	99 ,51	1,36708
13	747,54	747,28	194,69	31,486	99 ,53	1,36650

V. Apparat, bestehend aus dem Ballon C, aber einem weiteren Raume B und einer engeren thermometrischen Röhre.

$P=4923^{grm},60$; $c=0^{mm},22$

angenommen: $100\,\delta=0,002349$.

Digitized by Google

	H.	H'.	$h+c$.	P'.	T.	$+100\alpha$.
	mm.	mm.	mm.	grm.		
14	746,69	747,16	191,98	58,55	99°,50	1,36615
15	751,97	750,18	191,50	56,69	99 ,70	1,36594
16	746,49	746,19	191,76	54,865	99 ,50	1,36660
17	752,50	751,45	192,17	61,30	99 ,72	1,36666

VI. Der vorhergehende Apparat, blofs die untere Thermometerröhre durch eine weitere ersetzt.

$$P = 4926^{grm.},4 \qquad c = 0^{mm},22$$

angenommen: $100\,\delta = 0{,}002349$.

Dieser Apparat diente nur zu Einem Versuch mit atmosphärischer Luft; er war für andere Gase bestimmt.

	H.	H'.	$h+c$.	P'.	T.	$1+100\alpha$.
	mm.	mm.	mm.	grm.		
18	758,24	758,78	195,68	58,31	99°,93	1,36614

Vereinigen wir alle 18 Resultate dieser Reihe, so haben wir:

1,36629	1,36590	1,36695	1,36594
1,36645	1,36615	1,36633	1,36660
1,36593	1,36591	1,36708	1,36666
1,36610	1,36708	1,36650	1,36614
1,36585		1,36615	

woraus das Mittel:

1,36633,

nicht merklich verschieden von dem der ersten Reihe.

Dritte Reihe von Versuchen.

Der zu dieser dritten Reihe angewandte Apparat ist dem von Rudberg bei seiner zweiten Arbeit gebrauchten (s. Annal. Bd. XXXXIV Taf. I Fig. 13) nachgeahmt und in Fig. 12. 13. 14 Taf. IV abgebildet. Ein cylindrischer Behälter von Glas AB, 35 Millim. im Durchmesser und 170 Millim. in Länge, ist angeschmelzt an eine zweimal gekrümmte Thermometerröhre $BCDE$, an

Digitized by Google

deren Ende ein weiteres Rohr EE, welches in einen kleinen Quecksilberbehälter MM' eingefügt ist.

Dieser Behälter besteht aus einem Glascylinder, der oben und unten durch Stangen mit Schrauben t, t', t'' stark gegen die gufseisernen Fassungen M, M' gedrückt wird. Die obere Fassung hat zwei Tubulaturen T, T', die äufserlich mit Schraubengängen versehen und durch Schraubenmuttern verschlossen sind, welche in der Mitte, zur Durchlassung von Röhren, ein Loch besitzen. Die untere Fassung hat eine Schraubenmutter, in welcher eine dicke Schraube KL einen gufseisernen Stempel P innerhalb des Glascylinders bewegt. Dieser Stempel hat eine Liederung von eingefetteter Leinwand, und in seiner Mitte befindet sich eine kleine Stopfbüchse, durchsetzt von einem eisernen Stift ff' von 8 Millimet. Durchmesser, der sich schraubend im Inneren des dikken Stifts KL bewegt und aufserhalb in dem Knopfe f endigt.

Der kleine Behälter ist durch Schrauben an dem senkrechten gufseisernen Ständer NN' befestigt, so jedoch, dafs er längs den Nuthen r, r' verschoben werden kann, was für die Ajustirung der Röhren bequem ist. Dieser Behälter ist übrigens ganz mit recht trocknem Quecksilber gefüllt.

Man beginnt damit, den Rauminhalt des cylindrischen Behälters AB und den Ausdehnungscoëfficienten desselben durch einen Versuch zu bestimmen. Eben so bestimmt man die Geräumigkeit der thermometrischen Röhre von C bis E, so wie die des kleinen Stücks der weiteren Röhre $E\alpha$ bis zu einem sehr feinen, bei α auf dieser Röhre gemachten Strich. Hierauf trocknet man den Behälter vollständig und füllt ihn mit trockner Luft. Zu dem Ende bringt man die ausgezogene Spitze der Röhre mit dem Trocken-Apparat, Fig. 6 Taf. IV, in Verbindung, und erhitzt Behälter und Röhre ihrer ganzen Länge nach durch einige Kohlen. Man pumpt oft-

Digitized by Google

mals aus und läfst jedes Mal die Luft wieder eintreten. Dann nimmt man die Kohlen fort und stellt die Gemeinschaft mit der atmosphärischen Luft wieder her. Ist der Apparat abgekühlt, so bringt man ihn in sehr kaltes Wasser oder gar in Eis; nach einiger Zeit endlich schmilzt man die Spitze der Röhre vor dem Löthrohr zu.

Der gufseiserne Ständer NN' trägt einen gufseisernen Arm $FF'F'''$, welcher in der Mitte des Ständers durch Schrauben befestigt werden kann, und zwar in verschiedenen Höhen. An diesem Arm sitzt unveränderlich befestigt der kupferne Deckel GG' einer ebenfalls kupfernen Retorte $GHHG'$. Der Deckel hat zwei Tubulaturen II'; in der einen befestigt man mittelst Kork den Luftbehälter AB, in der anderen ein Quecksilber-Gewichtsthermometer $A'B'$, welches genau dieselbe Gestalt und dieselben Dimensionen wie der Luftbehälter besitzt. Die beiden Röhren ruhen auf einem kleinen Querstück AA' am Stiel II'.

Man steckt die Röhre EF durch die Tubulatur T und um sie darin hermetisch zu befestigen, umrollt man sie mit eingefetteter Leinwand, die man hierauf mittelst der Schraubenmutter E in der ringförmigen Vertiefung der Tubulatur festschraubt. Man erhält so einen hermetischen Verschlufs, welcher dem stärksten Drucke widersteht. Hierauf bricht man die Spitze der Röhre EF mittelst eines durch die zweite Tubulatur T' gesteckten Eisenstifts ab, und befestigt in dieser zweiten Tubulatur, genau auf dieselbe Weise, ein Barometerrohr OO', das seiner ganzen Länge nach vollkommen cylindrisch, und genau von gleichem Durchmesser ist wie das Stück der Röhre EF, welches vorher daran safs. Man versichert sich übrigens durch einen directen Versuch, dafs zwischen den Capillardepressionen in beiden Röhren kein Unterschied vorhanden sey.

Um den Versuch anzustellen, umgiebt man die beiden Behälter AB, $A'B'$ mit schmelzendem Eise, das

Digitized by Google

man in einen am Kupferdeckel GG' befestigten Beutel legt. Durch Drehen des Stiels KL läfst man den Stempel in die Höhe gehen, bis das Quecksilber bei α in der Röhre EF steht, und man vollendet die Ajustirung mittelst des kleinen Stifts ff'. Nun mifst man mittelst des Kathetometers den Niveau-Unterschied und zeichnet zugleich den Barometerstand auf [1]).

Ich machte zuvörderst einige Versuche, indem ich, wie Rudberg, den Punkt α auf der engen Röhre nahm; allein ich erkannte bald, dafs man auf diese Weise recht schwer genaue Resultate erhält. So war bei einem Versuch, obwohl die Röhre mehr als 1 Millim. im Durchmesser hielt, der Gang des Quecksilbers, wegen Ungleichheit der Capillarwirkung, sehr ungleich in dieser Röhre. Zuweilen konnte ich die Säule in OO' um mehr als 1 Millim. steigen lassen, ohne dafs sich das Quecksilber bei α merklich verschob; eben so konnte man in OO' den Stempel oft um mehre Millimeter senken, ohne dafs auch nur der Meniskus bei α sich abgeplattet hätte. Diese Trägheit liefs sich durch Stöfse an den Apparat, selbst durch ziemlich starke, nicht ganz aufheben.

Nothwendig mufste man den Punkt α auf der weiteren Röhre EF nehmen, da diese Röhre genau denselben Durchmesser wie die Barometerröhre besafs, so bedurfte es keiner Correction wegen der Capillarität; allein man mufste das kleine Luftvolum, welches nicht erwärmt wurde, in Rechnung ziehen.

Es sey P das Gewicht des Quecksilbers von 0°, welches den Behälter AB bei 0° bis C. füllt; — p das Gewicht des Quecksilbers, welches beim Siedpunkt des Wassers unter den Druck H' oder bei der Temperatur T, austritt; — p' das Gewicht des Quecksilbers, welches das Thermometerrohr CDE und den Theil $E\alpha$ des weiteren Rohrs EF füllt; — H der Barometerstand zur Zeit der Beobachtung, da die Behälter durch schmelzendes Eis auf 0° gehalten werden; — h der Höhen-

1) Man sehe die Berichtigung am Schlusse des Hefts. P.

Digitized by Google

Unterschied beider Quecksilbersäulen; — t die Temperatur der umgebenden Luft. Bezeichnen wir ferner durch H' den Barometerstand zur Zeit, da die Behälter durch siedendes Wasser erhitzt sind, durch T' die entsprechende Temperatur des Dampfs; durch h' den Höhenunterschied der beiden Säulen und durch t' die Temperatur der Luft; so haben wir:

$$\left(P+p'\frac{1}{1+\alpha t}\right)(H+h)=\left\{P(1+\delta T)\frac{1}{1+\alpha T}+p'\frac{1}{1+\alpha t'}\right\}(H+h'),$$

woraus:

$$1+\alpha T=\frac{(1+\alpha T)(H'+h')}{(H+h)-\frac{p'}{P}\frac{1}{1+\alpha t}\left\{H'+h'-H-h\right\}};$$

denn, wegen der Kleinheit von $\frac{p'}{P}$, kann man immer setzen $t=t'$.

Ich werde auch hier so viele Versuchsreihen unterscheiden als besondere Apparate angewandt wurden.

I. Ein Versuch die Geräumigkeit und den Ausdehnungscoëfficienten des Luftbehälters zu bestimmen, gab:

$P=1975^{grm.},862$ $\quad H=745^{mm.},51$

$p=\ 29\ ,852$ $\quad T=\ 99°,46$

woraus:

$$100\,\delta=0{,}002555.$$

Durch eine Aichung fand sich das Gewicht des Quecksilbers, welches die Thermometerröhre und das kleine Stück der weiteren Röhre bis zum Striche füllte:

$$p'=9^{grm.},740, \text{ woraus } \frac{p'}{P}=0{,}00493.$$

Bei Erhitzung der Röhre in siedendem Wasser hatte man bei zwei, durch eine halbe Stunde getrennten Beobachtungen:

H'	751,01	751,01
h'	296,70	296,70

Digitized by Google

t'	8°,6	8°,8
T'	99°,66	99°,66

woraus:

$$H'+h'=1047{,}71 \qquad 1047{,}71.$$

Als der Behälter im schmelzenden Eise stand, hatte man:

H	749,98	749,88	749,78
h	20,53	20,59	20,63
t	8°,5	8°,5	8°,5
$H+h$	770,51	770,47	770,41.

Wir nehmen als Mittel:

$$H+h=770{,}47.$$

Diesen Mittelwerth mit den beiden Versuchen beim siedenden Wasser combinirend, haben wir:

1,36688 1,36688.

Eine zweite Reihe, mit demselben Apparate angestellt, gab:

Die Röhren im schmelzenden Eise:

H	746,16	746,26	746,39	746,61	746,66
h	24,53	24,41	24,21	24,11	24,09
t	8°,3	8°,3	8°,3	8°,3	8°,3
$H+h$	770,69	770,67	770,60	770,72	770,75

Mittelwerth von $H+h=770{,}69$.

Im siedenden Wasser hatte man:

H'	740,79	741,01	741,14	743,20	743,26
h'	305,58	305,62	305,36	303,72	303,64
t'	9°,00	9°,00	9°,00	9°,00	9°,00
T'	99°,28	99°,29	99°,29	99°,37	99°,37
$H'+h'$	1046,37	1046,63	1046,50	1046,92	1046,90

Diese Werthe von $H'+h'$ einzeln mit dem Mittelwerth 770,69 aus den Versuchen beim schmelzenden Eise combinirend, hat man:

1,36612 ; 1,36643 ; 1,36626 ; 1,36651 ; 1,36649,

woraus das Mittel:

1,36636.

Digitized by Google

II. Mit einem zweiten Apparat, construirt mit einem aus demselben Röhrenstück gemachten Behälter wie der erstere, hatte man:

$$P = 1817^{grm},50,$$

man nahm an $100\delta = 0{,}002555$

$$p' = 8^{grm},50 \quad \frac{p'}{P} = 0{,}00468.$$

Im schmelzenden Eise hatte man:

H	752,60	752,60	752,65	752,57	752,40	752,25
h	19,58	19,58	19,76	19,66	19,74	20,24
t	11°,0	11°,0	11°,0	11°,00	11°,0	11°,0
$H+h$	772,18	772,18	772,41	772,23	772,14	772,49

Mittelwerth von $H+h = 772{,}29$.

Im siedenden Wasser:

H'	751,15	751,13	751,13	751,08	751,05
h'	299,16	299,66	299,66	299,76	299,86
t'	13°,7				
$H'+h'$	1050,31	1050,79	1050,79	1050,84	1050,91
T'	99°,67.				

Diese fünf Werthe von $H'+h'$, combinirt mit dem Mittel von $H+h$ geben:

1,36672 ; 1,36714 ; 1,36714 ; 1,36730 ; 1,36747,

woraus das Mittel:

1,36715.

Mithin geben die drei nach dieser Methode angestellten Versuchsreihen folgende Mittel:

1,36688 ; 1,36636 ; 1,36715,

woraus das allgemeine Mittel:

1,36679.

Dieser Mittelwerth weicht wenig von den in den beiden ersten Reihen gefundenen ab.

Ich glaube nicht, dafs diefs Verfahren dieselbe Genauigkeit giebt wie die beiden schon angewandten. Die Röhren, in welchen man die Quecksilbersäulen mafs, hatten keinen so grofsen Durchmesser, dafs die Capillarität unmerklich war. Die Capillardepression stieg in diesen Röhren auf ungefähr 1 Mm. Diese Depression

Digitized by Google

tritt nicht theoretisch in die Berechnung der Phänomene, und wenn sie immer dieselbe bleibt, übt sie keinen Einfluſs aus. Allein, wenn man von Zeit zu Zeit den Pfeil des Meniskus mißt, überzeugt man sich leicht, daſs diese Wirkung innerhalb ziemlich weiter Gränzen schwanken kann; man findet, daſs diese Höhe oft bei dem nämlichen Versuch vom Einfachen auf's Doppelte steigen kann, wie folgende Messungen der entsprechenden Höhen zweier Menisken zeigen:

Röhre *EF*.

1,08 ; 0,72 ; 1,00 ; 1,10 ; 1,38 ; 0,96 ; 0,80 Millim.

Röhre *OO'*.

1,14 ; 1,64 ; 1,64 ; 1,32 ; 1,36 ; 1,20 ; 1,18 Millim.

Unmöglich können so beträchtliche Veränderungen in den Pfeilen der Menisken ohne sehr merklichen Einfluſs auf die Capillardepression seyn.

Rudberg hat mit seinem Apparat kleinere Zahlen als ich gefunden. Es ist schwer die Ursache davon sicher anzugeben. Ich sagte vorhin, daſs ich niemals gute Resultate erhielt, so lange ich den Visirpunkt α auf den capillaren Theil ED der Röhre verlegte; allein ich glaube, daſs man noch eine andere Ursache nachweisen kann, weshalb Rudberg zu kleine Zahlen erhielt. Dieser Physiker vernachlässigte nämlich bei seinen Rechnungen immer das kleine, nicht erwärmte Luftvolum, welches sich in dem Stück $B\alpha$ seiner Thermometerröhre befand. Zwar war dieses Volum sehr klein, aber dennoch wahrscheinlich nicht ganz zu vernachlässigen. Unglücklicherweise hat Rudberg die Dimensionen der verschiedenen Theile seines Apparats nicht angegeben, so daſs es gegenwärtig unmöglich ist, die deshalb an seinen Rechnungen erforderliche Berichtigung auszumitteln.

(Schluſs im nächsten Heft.)

Digitized by Google

III. *Ueber die Einwirkung des Wassers auf die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden; von Heinrich Rose.*

Durch die so wichtige Abhandlung von Berzelius über die alkalischen Schwefelmetalle und durch die bald darauf erschienene von Berthier über die Schwefelverbindungen, die vermittelst der Reduction der schwefelsauren Salze durch Kohle entstehen [1]), ist unsere Kenntnifs über die Natur und die Zusammensetzung derselben so vollständig aufgeklärt worden, dafs es scheinen mufs, als ob dieser Gegenstand gänzlich erschöpft worden wäre. Es zeigen indessen die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Wasser Erscheinungen, die bis jetzt der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen zu seyn scheinen.

Ich habe die meisten Untersuchungen mit dem Schwefelbaryum angestellt, theils weil die Versuche mit diesem Schwefelmetall, wegen der vollkommenen Abscheidung der Baryterde als schwefelsaures Salz, besonders leicht entscheidende Resultate geben, theils auch, weil gerade das Schwefelbaryum mannigfaltigere Producte bei seiner Behandlung mit Wasser bildet, als die Schwefelverbindungen der Metalle der andern alkalischen Erden.

Schwefelbaryum.

Das Schwefelbaryum wurde auf die bekannte Weise aus schwefelsaurer Baryterde vermittelst Reduction durch Kohle bei Weifsglühhitze erhalten. Die durch überschüssig zugesetzte Kohle schwarze Masse wurde mit kaltem

1) *Annales de chimie et de physique, T. XXII p.* 225.

Digitized by Google

Wasser übergossen, damit während 24 Stunden gegen den Zutritt der Luft sorgfältig geschützt stehen gelassen, und das Ganze während dieser Zeit stark geschüttelt. Die Menge des angewandten Wassers war lange nicht hinreichend, um das in der schwarzen Masse enthaltene Schwefelbaryum aufzulösen. Nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit von dem Ungelösten abgegossen, auf dasselbe von Neuem eine gleiche Menge vom kalten Wasser gegossen, und eben so verfahren wie vorher. Nachdem dieſs neun Mal wiederholt worden war, war aus der schwarzen Masse ziemlich das ausgezogen, was im Wasser auflöslich war. Es wurden auf diese Weise neun Flüssigkeiten erhalten, wovon jede sogleich untersucht wurde.

Die erste Flüssigkeit war von schwach gelblicher Farbe, gab auch, mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, eine Trübung von weifsem Schwefel. Mit einer neutralen gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul vermischt, entwickelte sich aus ihr sogleich unter Brausen viel Schwefelwasserstoffgas. Sie wurde vollständig auf die Weise oxydirt, dafs vermittelst Chlorwasserstoffsäure das Schwefelwasserstoffgas aus ihr entwickelt, und dieses in eine Mengung von rauchender Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure geleitet wurde, wodurch es sich in Schwefelsäure, ohne Absatz von Schwefel, verwandelte. Vermittelst eines anhaltenden Stromes von atmosphärischer Luft wurde möglichst viel aufgelöster Schwefelwasserstoff in das Königswasser aus der Flüssigkeit getrieben, und sodann durch letztere so lange ein Strom von Chlorgas geleitet, bis in ihr alles noch befindliche Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure verwandelt worden war. Dieses weitläufige Verfahren war zur vollständigen Oxydation nothwendig; denn wurde unmittelbar in die Auflösung des Schwefelbaryums Chlorgas geleitet, so war es nicht möglich durch dasselbe vollständig allen Schwefel zu oxydiren, da er mit zu vieler schwefelsaurer Ba-

Digitized by Google

ryterde umhüllt wurde. — Die erhaltenen oxydirten Flüssigkeiten wurden zusammengegossen, und die sich abgesetzte schwefelsaure Baryterde abfiltrirt. In der abfiltrirten Flüssigkeit gab eine Auflösung von Chlorbaryum sogleich einen sehr starken Niederschlag.

Die zweite erhaltene Flüssigkeit auf dieselbe Weise behandelt, verhielt sich wie die erste Flüssigkeit.

Die dritte Flüssigkeit zeigte, mit schwefelsaurer Manganoxydulauflösung vermischt, nur einen sehr schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff, gab indessen eine reichliche Entwicklung von diesem Gase durch Vermischung mit Chlorwasserstoffsäure. Nach der Oxydation gab in der von der schwefelsauren Baryterde getrennten Auflösung Chlorbaryumauflösung nur eine sehr schwache Fällung.

Aus der vierten Flüssigkeit wurde zwar durch Chlorwasserstoffsäure reichlich Schwefelwasserstoffgas entwikkelt, aber durch Manganoxydulauflösung kein Geruch von diesem Gase erzeugt. In der oxydirten Auflösung gab, nach Absonderung der schwefelsauren Baryterde, Chlorbaryumauflösung keinen Niederschlag, wohl aber Schwefelsäure.

In der fünften Flüssigkeit zeigte sich durch Manganoxydulauflösung kein Geruch nach Schwefelwasserstoff, wohl aber wurde dadurch noch eine fleischrothe Fällung von Schwefelmangan bewirkt, obgleich Säuren nur eine schwache Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas veranlafsten. In der oxydirten Auflösung wurde, nach Absonderung der schwefelsauren Baryterde ein sehr starker Niederschlag durch Schwefelsäure erzeugt.

Die sechste Flüssigkeit zeigte fast keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff durch Uebersättigung mit Säuren. Schwefelsäure brachte aber in ihr einen sehr starken Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde hervor. In der oxydirten Flüssigkeit erzeugte, nach Absonderung der schwefelsauren, Baryterde, Schwefelsäure eine sehr starke Fällung.

Digitized by Google

Die siebente Flüssigkeit zeigte keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff durch Uebersättigung mit Säuren; indessen gab eine neutrale Eisenoxydulauflösung mit ihr eine schwärzliche Farbe, obgleich die Auflösung des schwefelsauren Manganoxyduls keine deutlich fleischrothe, sondern nur eine weifse Fällung hervorbrachte, die an der Luft braun wurde. Durch Oxydation wurde in ihr nur eine sehr geringe Menge von schwefelsaurer Baryterde erzeugt, aber in der davon abfiltrirten Flüssigkeit gab Schwefelsäure einen sehr starken Niederschlag.

Die achte Flüssigkeit gab keine schwärzliche Färbung mit Eisenoxydulauflösung; mit Manganoxydulauflösung nur einen weifsen, an der Luft braun werdenden Niederschlag. Durch Oxydation wurde in ihr keine schwefelsaure Baryterde, aber vermittelst Schwefelsäure in ihr eine bedeutende Fällung erzeugt.

Die neunte Flüssigkeit verhielt sich eben so.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dafs das Schwefelbaryum bei seiner Behandlung mit Wasser sich nicht unzersetzt darin auflöst. Wird es nach und nach mit Wasser behandelt, so löst diefs zuerst eine Verbindung von Schwefelbaryum mit Schwefelwasserstoff auf, dann ziemlich reines Schwefelbaryum, darauf Schwefelbaryum und Baryterde, und endlich reine Baryterde.

Die ersten beiden erhaltenen Flüssigkeiten enthielten, wie aus dem Verhalten gegen Reagentien hervorgeht, Baryumsulphhydrür (Baryumsulphhydrat) [1]), die

1) Der Name Sulphhydrat für die Verbindungen des Schwefelwasserstoffs mit basischen Schwefelmetallen ist für die deutsche chemische Nomenclatur kein glücklich gewählter, da man durch ihn an eine Verbindung des Wassers erinnert wird. Besonders unpassend erscheint er an einigen Stellen dieser Abhandlung, wenn zu gleicher Zeit vom Baryumsulphhydrate und vom Baryterdehydrate die Rede ist. Zweckmäfsiger aber länger ist der ältere Name wasserstoffschwefliges Schwefelbaryum. Ich habe den Namen Sulphhydrat hier nicht beibehalten können, obgleich er in die chemischen Lehrbücher übergegangen ist. Ich habe dafür den Namen Sulphhydrür gebraucht, obgleich es auch kein recht glücklich gewählter ist.

Digitized by Google

dritte Flüssigkeit Schwefelbaryum mit einer sehr geringen Menge von Baryumsulphhydrür, die vierte Schwefelbaryum mit etwas Baryterde, die fünfte wenig Schwefelbaryum mit viel Baryterde, und die folgenden nur Baryterde mit Spuren von Schwefelbaryum, die noch in der sechsten und siebenten Flüssigkeit entdeckt werden konnten.

Wenn man gröfsere Mengen von Schwefelbaryum mit Wasser auskocht, so erhält man dieselben Producte. Die Krystalle, welche sich aus den erkalteten Flüssigkeiten absetzen, sind theils Baryterdehydrat, theils unter gewissen Umständen Schwefelbaryum, theils chemische Verbindungen von Baryterdehydrat mit Schwefelbaryum. Aufgelöst bleibt das Baryumsulphhydrür, da dieses von allen Substanzen, welche sich durch Behandlung des Schwefelbaryums mit Wasser bilden, die auflöslichste ist. — Ich will über alle diese sich bildende Producte mir einige Bemerkungen erlauben.

Baryterdehydrat. — Werden die Krystalle, welche sich auf die eben angeführte Weise aus den erkalteten Flüssigkeiten absetzen, noch einmal oder einige Mal in kochendem Wasser aufgelöst, so sind die durch's Erkalten wieder erzeugten Krystalle reines Baryterdehydrat. Man kann sie so frei von Schwefelbaryum erhalten, dafs sie, mit Säuren übersättigt, nicht den geringsten Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigen. Nach schnellem und vollkommenem Pressen zwischen Löschpapier enthalten sie so viel Wasser, wie man in dem auf andere Weise erhaltenen Hydrate annimmt. 4,027 Grm. gaben, mit Schwefelsäure behandelt, 2,880 Grm. schwefelsaurer Baryterde. Diefs entspricht einer Zusammensetzung im Hundert von:

46,66	Baryterde
53,34	Wasser
100,00.	

Digitized by Google

Diefs stimmt nahe zusammen mit der Zusammensetzung, welche Berzelius in seinen Tabellen vom Baryterdehydrat angiebt, nach welchem in denselbem 10 At. Wasser mit einem der Baryterde verbunden sind.

Dafs sich bei der Auflösung des Schwefelbaryums in kochendem Wasser Krystalle von Baryterdehydrat bilden können, hat schon Liebig bemerkt [1]). Er schreibt indessen die Erzeugung der Baryterde neben der des Schwefelbaryums dem Umstand zu, dafs in diesem Falle das Gemenge der schwefelsauren Baryterde mit Kohle nicht bis zur Weifsglüh- sondern nur bis zur Rothglühhitze gebracht worden wäre, in welchem letzteren Falle nur die Hälfte der Baryterde reducirt, und sich Doppel-Schwefelbaryum gebildet hätte. Dafs sich letzteres in der Auflösung beim Zutritt der Luft bilden kann, werde ich weiter unten zeigen. Es ist indessen kein unmittelbares Product, das sich bei der Behandlung des Schwefelbaryums mit Wasser bildet.

Baryterdehydrat mit Schwefelbaryum. — Wenn Schwefelbaryum, durch Glühen der schwefelsauren Baryterde mit Kohle erzeugt, mit einer nicht zu grofsen Menge Wasser ausgekocht wird, so setzen sich aus der erkalteten filtrirten Flüssigkeit, wenn sie sehr lange beim Ausschlufs der Luft aufbewahrt wird, später als das Baryterdehydrat Krystalle ab, die aus Baryterdehydrat mit Schwefelbaryum bestehen. Es ist bisweilen schwer zu entscheiden, ob man eine Mengung von Schwefelbaryum mit Baryterdehydrat erhalten hat, oder eine chemische Verbindung beider. Diefs ist besonders der Fall, wenn die Auflösung des Schwefelbaryums nicht sehr lange aufbewahrt worden ist. Denn dann bilden die Krystalle, wenn man sie aus der Flüssigkeit genommen, und durch schnelles Pressen zwischen Löschpapier von aller Mutterlauge befreit hat, nur ein grobes krystallinisches Pulver

1) Berzelius Lehrbuch, Bd. II S. 357.

Digitized by Google

ver von weifser Farbe, in welchem es unmöglich ist, zu unterscheiden, ob es eine homogene Substanz oder ein Gemenge sey.

Ich habe indessen eine Flüssigkeit, welche ich durch's Auskochen von Schwefelbaryum mit nicht zu vielem Wasser erhalten hatte, gegen den Zutzitt der Luft geschützt, mehrere Jahre an einem kühlen Orte aufbewahrt. Die sich zuerst ausgeschiedenen Krystalle waren schuppig, aber mehrere Monate später bildeten sich über diesen sehr grofse Krystalle, wohl von $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll Länge. Von diesen konnten mehrere Individuen, von welchen man sich mit Bestimmtheit überzeugen konnte, dafs sie alle dieselbe Krystallform hatten, zur Untersuchung angewandt werden. Sie waren von rein weifser Farbe, wurden aber beim Zutritt der Luft gelblich. Die Krystalle hatten ein tafelartiges Ansehn, und erschienen wie Hexagondodecaëder mit stark abgestumpften Endecken.

2,680 Grm. davon, mit einem Gemenge von sehr rauchender Chlorwasserstoff- und Salpetersäure oxydirt, so dafs aller Schwefel vollständig in Schwefelsäure verwandelt wurde, gaben 1,630 Grm. schwefelsaurer Baryterde. Die davon getrennte Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt, gab 0,516 Grm. schwefelsaurer Baryterde. Die Zusammensetzung der Krystalle war nach dieser Untersuchung im Hundert folgende:

Schwefelbaryum	44,14
Baryterde	12,64
Wasser	43,22
	100,00.

Diefs entspricht einer Verbindung von 1 Atom Baryterde mit 3 Atomen einfach Schwefelbaryum und 28 Atomen Wasser. Diese würde im Hundert enthalten:

Digitized by Google

3 At. Schwefelbaryum	43,60
1 At. Baryterde	13,14
28 At. Wasser	43,26
	100,00.

Nimmt man im Baryterdehydrat 10 Atome Wasser an, so verbindet sich das Schwefelbaryum mit 6 Atomen Wasser, und die chemische Zusammensetzung dieser Verbindung würde durch die Formel $\dot{Ba}\dot{H}^{10} + 3\dot{Ba}\dot{H}^{6}$ ausgedrückt werden können. In der That verbindet sich auch das Schwefelbaryum, wenn es im isolirten Zustand dargestellt wird, gewöhnlich wie ich weiter unten zeigen werde, mit 6 Atomen Wasser.

Auch die sich zuerst gebildeten schuppenförmigen Krystalle, von welchen nach dem Trocknen vermittelst Löschpapier nicht mit Bestimmtheit behauptet werden konnte, dafs sie keine Mengung seyen, wurden untersucht. 3,369 Grm. davon gaben durch Oxydation vermittelst rauchender Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure 1,058 Grm. schwefelsaurer Baryterde. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurden vermittelst Schwefelsäure noch 1,353 Grm. davon erhalten. Diese beiden Mengen verhalten sich, freilich nur annähernd, wie 3 : 4. Man könnte daher annehmen, dafs, wenn wirklich die untersuchte Substanz kein Gemenge war, in derselben 3 Atome wasserhaltiges Schwefelbaryum mit 4 Atomen Baryterdehydrat verbunden seyen. Die nach der Formel

$$4\dot{Ba}\dot{H}^{10} + 3\dot{Ba}\dot{H}^{6}$$

berechnete Zusammensetzung weicht von der gefundenen indessen nicht unbeträchtlich ab.

	Berechnet.	Gefunden.
Schwefelbaryum	23,47	22,79
Batyterde	28,30	26,36
Wasser	48,23	50,85
	100,00	100,00.

Digitized by Google

Wurden diese Krystalle in heifsem Wasser aufgelöst, so krystallisirte aus der erkalteten Auflösung reines Baryterdehydrat.

Ich habe noch eine dritte Analyse einer Verbindung von Schwefelbaryum mit Baryterdehydrat angestellt, die zwar auch, nach dem Pressen zwischen Löschpapier, nur ein weifses krystallinisches Pulver darstellte, dessen Zusammensetzung indessen bemerkenswerth sich zeigte. Die Verbindung wurde erhalten, indem eine Auflösung von Schwefelbaryum in einer Retorte erst mehrere Stunden hindurch gekocht wurde, während man das abdestillirte Wasser, mit welchem sich Schwefelwasserstoffgas entwickelte, sorgfältig durch neues kochendes Wasser ersetzte und darauf durch Abdampfen concentrirte, wobei sie durch's Erkalten anschofs. 1,5065 Grm. davon gaben durch Oxydation 0,520 Grm. schwefelsaurer Baryterde, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurden vermittelst Schwefelsäure noch 0,504 Grm. davon erhalten. Diese beiden Mengen sind nun zwar nicht gleich, aber doch annähernd gleich, so dafs man annehmen kann, dafs die Verbindung aus gleichen Atomen von einfach Schwefelbaryum und von Baryterdehydrat zusammengesetzt sey. Aber abweichend ist die Menge des Wassers; nimmt man im Baryterdehydrat 10 Atome davon an, so mufs man in dieser Verbindung auch im Schwefelbaryum eben so viele annehmen, und nicht 6 Atome, wie das Schwefelbaryum in den andern, schon oben angeführten Verbindungen und im freien Zustand aufzunehmen pflegt.

Nach der Formel $\dot{Ba}\dot{H}^{10} + \dot{Ba}\dot{H}^{10}$ ist die Verbindung im Hundert folgendermafsen zusammengesetzt:

	Berechnet.	Gefunden.
Schwefelbaryum	24,81	25,04
Baryterde	22,44	21,96
Wasser	52,75	53,00
	100,00	100,00.

Digitized by Google

Ich habe schon oben angeführt, dafs von den drei untersuchten Verbindungen des Baryterdehydrats mit dem Schwefelbaryum ich nur von der ersten mit grofser Bestimmtheit behaupten kann, dafs sie kein Gemenge sey. Aber gerade die Zusammensetzung der zuletzt angeführten macht es wegen ihrer Einfachheit wahrscheinlich, dafs auch sie wohl eine selbstständige ist. Nimmt man aber diefs an, so kann Baryterdehydrat mit Schwefelbaryum sich in mehreren Verhältnissen verbinden.

Schwefelbaryum. — Ich erhielt das Schwefelbaryum, freilich nie völlig rein von Baryterdehydrat, wenn ich das durch Glühen des Gemenges von schwefelsaurer Baryterde mit Kohle erhaltene Schwefelbaryum mit kochendem Wasser behandelte, aus der Auflösung möglichst alles Baryterdehydrat und die krystallinischen Verbindungen desselben mit Schwefelbaryum ausschied, wozu ein Concentriren der Auflösung in einer Retorte nöthig war, aus der Flüssigkeit, die von den ausgeschiedenen krystallinischen Substanzen abgesondert worden war. Dieselbe enthielt, neben Sulphhydrür Schwefelbaryum, welches letztere erhalten wurde, wenn ich die Flüssigkeit noch ferner in einer Retorte abdampfte. Beim Erkalten schied sich Schwefelbaryum aus, und das Sulphhydrür blieb aufgelöst. Während des Abdampfens entwickelt sich mit den Wasserdämpfen Schwefelwasserstoffgas.

Das erhaltene Schwefelbaryum ist, wenn es vollständig zwischen Löschpapier getrocknet worden ist, ein krystallinisches Pulver von vollständig weifser Farbe. Es wird nicht nur gelblich durch's Liegen an der Luft, sondern auch selbst, wenn es beim Ausschlufs derselben aufbewahrt wird.

Die Auflösung des Schwefelbaryums in Wasser bleibt geruchlos, wenn sie mit neutraler schwefelsaurer Manganoxydulauflösung versetzt wird. Wird indessen das Schwefelbaryum vollständig oxydirt, so giebt die von der

Digitized by Google

schwefelsauren Baryterde abgesonderte Flüssigkeit eine Fällung mit Schwefelsäure, ein Beweis, dafs das erhaltene Schwefelbaryum nie rein von Baryterdehydrat ist. Bisweilen war indessen die Fällung so unbedeutend, dafs man deutlich aus der geringen Menge derselben schliefsen konnte, dafs das Baryterdehydrat als eine Verbindung von Schwefelbaryum mit Baryterdehydrat nur gemengt, nicht chemisch mit dem Schwefelbaryum verbunden gewesen ist.

Ich habe drei Analysen von Schwefelbaryum angestellt, das zu verschiedenen Zeiten erhalten worden war.

I. 1,795 Grm. gaben durch Oxydation 1,286 Grm. schwefelsaure Baryterde. Mit Schwefelsäure wurden aus der getrennten Flüssigkeit 0,192 Grm. davon erhalten.

II. 2,152 Grm. gaben durch Oxydation 1,593 Grm., und darauf durch Schwefelsäure noch 0,147 Grm. schwefelsaurer Baryterde.

III. 3,027 Grm. gaben 2,378 Grm. schwefelsaurer Baryterde durch Oxydation und 0,043 Grm. vermittelst Schwefelsäure.

Diefs entspricht folgenden Zusammensetzungen:

	I.	II.	III.
Schwefelbaryum	51,99	53,72	56,99
Baryterde	7,02	4,46	0,92
Wasser	40,99	41,82	42,09
	100,00	100,00	100,00.

Die dritte Quantität des analysirten Schwefelbaryums war, wie man sieht, die reinste, die am wenigsten mit Baryterdehydrat verunreinigte. In ihr war indessen das Schwefelbaryum mit einer andern Menge Wasser verbunden, als in den beiden andern Quantitäten.

In der ersten untersuchten Menge erfordern 7,02 Th. Baryterde 8,25 Th. Wasser, um das Hydrat zu bilden;

Digitized by Google

51,99 Th. Schwefelbaryum nehmen 33,17 Th. davon auf, wenn dasselbe sich mit 6 Atomen Wasser verbindet. Die Zahl 41,42 weicht nicht beträchtlich von 40,99, der gefundenen Menge des Wassers, ab.

In der zweiten untersuchten Menge nehmen 4,46 Th. Baryterde 5,24 Th. Wasser auf, um Hydrat zu bilden; 53,72 Th. Schwefelbaryum erfordern, um 6 Atome Wasser aufzunehmen, 34,29 Th. davon. Statt 39,53 Th. sind 41,82 davon gefunden worden.

In der dritten Menge, welche nur 0,92 Procent Baryterde enthielt, welche 1,08 Th. Wasser erfordern, um Hydrat zu bilden, mufs das Schwefelbaryum mit etwas mehr als mit 6 Atomen Wasser verbunden seyn. Denn 56,99 Th. davon erfordern, um 6 Atome aufzunehmen, nur 36,35 Th. Wasser, so dafs 4,66 Th. davon mehr in dem Schwefelbaryum enthalten sind.

Das Schwefelbaryum entwickelt, wie schon oben bemerkt worden ist, kein Schwefelwasserstoff, wenn es mit der Auflösung eines Manganoxydulsalzes vermischt wird. Diefs ist indessen nur der Fall, wenn man eine Quantität davon gleich mit so vielem Wasser behandelt, dafs sie davon vollständig aufgelöst wird. Behandelt man indessen eine gröfsere Menge von Schwefelbaryum, und selbst solches, das noch Baryterdehydrat enthalten kann, nach und nach mit bei weitem weniger Wasser, als zur vollständigen Auflösung erforderlich ist, so verhält es sich ganz so wie das Schwefelbaryum, welches unmittelbar aus schwefelsaurer Baryterde vermittelst Kohle erhalten worden ist. Die ersten Mengen der Auflösung entwickeln viel Schwefelwasserstoffgas mit Auflösungen von Manganoxydulsalzen, und enthalten Baryumsulphhydrür; die letzteren Mengen enthalten Schwefelbaryum mit Baryterdehydrat, und zuletzt nur Baryterdehydrat.

Schwefelbaryum mit Schwefelwasserstoff. — Die Flüssigkeiten, aus denen sich das Schwefelbaryum durch

Digitized by Google

Krystallisation abgeschieden hat, entwickeln einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff, wenn sie mit neutralen Manganoxydulsalzen vermischt werden, Ist die Flüssigkeit nur einigermafsen concentrirt, so entweicht dabei der Schwefelwasserstoff gasförmig unter starkem Brausen. Sie enthalten daher das Sulphhydrür des Schwefelbaryums.

Diese Flüssigkeiten sind mehr oder weniger gelblich gefärbt. Aber die gelbe Farbe ist ihnen nicht eigenthümlich. Dieselbe rührt von einer höheren Schweflungsstufe des Baryums her, die so sehr leicht entsteht, wenn auch nur die geringste Menge von atmosphärischer Luft mit der Auflösung des Sulphhydrürs in Berührung kommt. Allen Chemikern ist hinlänglich bekannt, wie schwer es ist das Sulphhydrür des Schwefelammoniums farblos zu erhalten. Wenn der Wasserstoff des Sulphhydrürs sich zu Wasser oxydirt, so verbindet sich der ausgeschiedene Schwefel zu einer höheren Schweflungsstufe des Metalls.

Concentrirt man die Auflösung des Baryumsulphhydrürs durch Abdampfen in einer Retorte, so entweicht mit den Wasserdämpfen Schwefelwasserstoffgas. Endlich erstarrt bei gehöriger Concentration die Flüssigkeit durch's Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die mit Manganoxydulauflösung behandelt, eine äufserst starke gasförmige Entwicklung von Schwefelwasserstoff veranlafst.

Ich habe dieses feste Baryumsulphhydrür nicht quantitativ untersucht, da es wohl schwer, einerseits von einer höheren Schweflungsstufe, andererseits von Schwefelbaryum und selbst wohl von etwas Baryterdehydrat erhalten werden kann. Es ist nicht auflöslich in Alkohol, weshalb derselbe zur Abscheidung der verschiedenen Substanzen untauglich ist.

Die höheren Schweflungsstufen des Baryums verbinden sich nicht mit Schwefelwasserstoff; und in dem Maafse dafs das Sulphhydrür Schwefel aufnimmt, verliert es Schwefelwasserstoff. Wird die Auflösung des Baryumsulphhy

Digitized by Google

drürs mit gepulvertem Schwefel gekocht, so entwickelt sich der Schwefelwasserstoff gasförmig unter starkem Brausen. Sie hat dann die Eigenschaft, mit neutraler Manganoxydulauflösung versetzt, Schwefelwasserstoffgas zu entwickeln, vollständig verloren.

Das Schwefelwasserstoffgas, welches aus der Auflösung des Sulphhydrürs vermittelst Kochen mit gepulvertem Schwefel entwickelt wird, zeigt einen besonderen unangenehmen Geruch, zumal das, welches gegen das Ende entweicht. Wahrscheinlich enthält es eine höhere Schwefelungsstufe des Wasserstoffs aufgelöst.

Wird die Auflösung des Baryumsulphhydrürs mit Jod nach und nach versetzt, so entwickelt sich beim Zusatz von wenig Jod Schwefelwasserstoffgas unter Absatz von Schwefel; so wie indessen mehr Jod hinzugefügt wird, zersetzt dasselbe den Schwefelwasserstoff, und die Auflösung wird durch freie Jodwasserstoffsäure sehr sauer. — Versetzt man hingegen das Gemenge von Schwefelbaryùm mit Kohle, welches man durch Zersetzung der schwefelsauren Baryterde erhalten hat, mit Wasser und dann mit Jod, so erhält man, unter Absatz von Schwefel, eine neutrale Auflösung von Jodbaryum.

Die Bemerkung, dafs unter gewissen Umständen eine Auflösung von Schwefelbaryum mit Jod eine sehr saure Auflösung geben kann, theilte mir vor längerer Zeit Hr. Wittstock mit, der bedeutende Quantitäten von Jodbaryùm bereitet, um aus demselben durch Zersetzung mit schwefelsaurem Kali ein sehr reines Jodkalium darzustellen. Diese Bemerkung ist die Veranlassung zu dieser Arbeit geworden.

Das Schwefelbaryum zerfällt also, wie aus den angeführten Thatsachen folgt, durch Behandlung mit Wasser, indem es die Bestandtheile desselben aufnimmt, in Schwefelwasserstoff und in Baryterde. Die Neigung indessen des Schwefelwasserstoffs, mit Schwefelbaryum ein Schwefelsalz zu bilden, bewirkt, dafs sich Baryterde als

Digitized by Google

Hydrat abscheidet und jenes Schwefelsalz aufgelöst bleibt, da der Unterschied in der Auflöslichkeit beider in Wasser grofs ist. Das Baryterdehydrat scheidet sich theils rein ab, theils verbindet es sich mit Schwefelbaryum zu eigenthümlichen Verbindungen, die löslicher sind als das reine Baryterdehydrat, in welchen Doppelverbindungen indessen die Bestandtheile mit so wenig Verwandtschaft verbunden sind, dafs durch Umkrystallisation das schwerlösliche Baryterdehydrat sich rein ausscheidet, während das Schwefelbaryum von Neuem durch Wasser auf die erwähnte Weise zersetzt wird. — Durch einmaliges Kochen mit Wasser scheint das Schwefelbaryum gewöhnlich in Sulphhydrür und in Verbindungen von Schwefelbaryum mit Baryterdehydrat zu zerfallen, welche letztere durch nochmalige Behandlung mit Wasser Baryterdehydrat-Krystalle geben, während das Schwefelbaryum zerlegt wird.

Man könnte es auffallend finden, dafs unter den Producten der Zersetzung des Schwefelbaryums vermittelst des Wassers auch ziemlich reines Schwefelbaryum im wasserhaltigen Zustande erhalten werden kann. Aber so wie einerseits das Baryterdehydrat sich mit Schwefelbaryum verbindet, kann auch wohl das Baryumsulphhydrür Schwefelbaryum aufnehmen. Wenn aber die Auflösung dieser Verbindung abgedampft wird, so wird Schwefelbaryum frei, theils indem Schwefelwasserstoff mit den Wasserdämpfen gasförmig entweicht, theils indem durch Concentrirung und Erkaltung der Auflösung das Schwefelbaryum sich vom Sulphhydrür trennt, sich krystallinisch ausscheidet, und durch eine zu geringe Menge Wasser und durch die Gegenwart der Auflösung des Sulphhydrürs der Zersetzung entgeht, die es bei Abwesenheit desselben durch mehr Wasser erleiden würde.

Man könnte gegen diese Ansicht einwenden, dafs reines Schwefelbaryum sich auch durch kaltes Wasser aus der Masse darstellen läfst, die durch Zersetzung der

Digitized by Google

schwefelsauren Baryterde vermittelst Kohle erhalten wird. Denn die Versuche, welche mit dieser Masse angestellt, und die im Anfange dieser Abhandlung erwähnt wurden, zeigen, dafs, nachdem dieselbe nach und nach durch kaltes Wasser erschöpft wurde, die dritte und vierte erhaltene Flüssigkeit Schwefelbaryum enthalten, von denen die eine mit einer nur geringen Menge von Baryumsulphhydrür, die andere mit etwas Baryterdehydrat verbunden war.

Man kann indessen dagegen einwenden, dafs in beiden Auflösungen eben so gut Baryumsulphhydrür und Baryterdehydrat in dem Verhältnifs zugegen seyn konnten, dafs durch die Oxydation derselben nur schwefelsaure Baryterde, in einem Falle mit etwas überschüssiger Schwefelsäure, im andern Falle mit etwas überschüssiger Baryterde entstehen mufste. Bei gehöriger Concentration treten dann Umstände ein, unter denen Baryumsulphhydrür und Baryterdehydrat sich zu krystallisirtem Schwefelbaryum verbinden.

Schwefelstrontium.

Schwefelstrontium wird vom Wasser auf eine noch auffallendere Weise als Schwefelbaryum zersetzt. Die gröfsere Schwerlöslichkeit des Strontianerdehydrats als die des Baryterdehydrats ist die Ursache, dafs ersteres sich aus den durch's Auskochen des Schwefelstrontiums mit Wasser erhaltenen Flüssigkeiten reiner absetzt.

Es wurde zu den Versuchen Schwefelstrontium angewandt, welches durch Behandlung von schwefelsaurer Strontianerde mit einem Ueberschufs von Kohle in der Weifsglühhitze erhalten worden war. Die durch Kohle schwarz gefärbte Masse mit Wasser ausgekocht, setzte beim Erkalten eine bedeutende Menge von Strontianerdehydrat ab, welches, nachdem es durch Pressen zwischen Löschpapier von der Mutterlauge so viel wie möglich gereinigt worden war, vollkommen weifs erschien, und bei

Digitized by Google

der Auflösung in Säuren einen höchst unbedeutenden Geruch von Schwefelwasserstoff entwickelte.

Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit entwickelte, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul versetzt, unter Brausen Schwefelwasserstoffgas.

Als das Auskochen der kohligen Masse fortgesetzt wurde, so zeigten die erhaltenen filtrirten Flüssigkeiten endlich fast gar keinen Geruch nach Schwefelwasserstoffgas durch Säuren, und sie enthielten fast reine Strontianerde aufgelöst.

Wurden die vom Strontianerdehydrat getrennten Flüssigkeiten in einer Retorte abgedampft, so entwich mit den Wasserdämpfen mehr Schwefelwasserstoffgas als dieſs bei den Auflösungen des Baryumsulphhydrürs der Fall ist. Beim Erkalten setzte sich aber aus den concentrirten Flüssigkeiten wiederum nur reines Strontianerdehydrat ab, während Strontiumsulphhydrür aufgelöst blieb; es mufste die Concentration bis zu einem ziemlich geringen Volumen fortgesetzt werden, um die Krystalle des erhaltenen Hydrats mit etwas Schwefelstrontium oder vielmehr von Sulphhydrür gemengt zu erhalten.

Es glückte mir nicht aus den Auflösungen weder Schwefelstrontium noch Verbindungen desselben mit Strontianerde darzustellen.

Ich habe das Strontianerdehydrat, das aus ziemlich, durch Abdampfung concentrirten Auflösungen erhalten worden war, untersucht, und es bei verschiedenen Bereitungen von derselben Beschaffenheit gefunden. — 2,620 Grm. des Hydrats, mit Schwefelsäure versetzt und das Ganze geglüht, gaben 1,769 Grm. schwefelsaurer Strontianerde. — 2,0495 Grm. des Hydrats von einer andern Bereitung gaben, auf dieselbe Weise behandelt, 1,397 Grm. schwefelsaurer Strontianerde. Die Zusammensetzung des Hydrats nach diesen beiden Versuchen ist im Hundert:

Digitized by Google

	I.	III.
Strontianerde	38,05	38,41
Wasser	61,95	61,59
	100,00	100,00.

Die berechnete Zusammensetzung des Strontianerdehydrats, wenn man in demselben 10 Atome Wasser gegen einen der Erde annimmt, ist im Hundert:

Strontianerde	36,53
Wasser	63,47
	100,00.

Der Unterschied der gefundenen Resultate und der berechneten liegt wohl darin, dafs in dem untersuchten Hydrate eine kleine Menge von Schwefelstrontium enthalten war, oder vielmehr wahrscheinlicher von Strontiumsulphhydrür, aus dessen Auflösung die Mutterlauge bestand, aus welcher das Hydrat herauskrystallisirt war.

Wurden diese Mutterlaugen immer mehr durch Abdampfen concentrirt, wobei Schwefelwasserstoffgas sich in um so reichlicher Menge entwickelte, als das Volumen der Auflösung geringer wurde, so wurden sie durch Bildung einer höheren Schweflungsstufe gelber, und es krystallisirte endlich aus der sehr eingedampften Flüssigkeit Strontiumsulphhydrür.

Nach diesen Versuchen zerlegt sich also das Schwefelstrontium durch Behandlung mit Wasser vollständig in Strontiumsulphhydrür und in Strontianerdehydrat. Es wäre indessen wohl möglich, dafs eine Flüssigkeit, die durch's Behandeln von Schwefelstrontium mit Wasser erhalten worden ist, und in einem hinlänglich concentrirten Zustand längere Zeit gegen den Zutritt der Luft geschützt aufbewahrt wird, Krystalle von einer Verbindung von Schwefelstrontium und Strontianerdehydrat absetzen würde.

Digitized by Google

Schwefelcalcium.

Es wurde zu den Versuchen Schwefelcalcium angewandt, das durch Behandlung der schwefelsauren Kalkerde mit einem Ueberschufs von Kohle in der Weifsglühhitze erhalten worden war.

Wurde die erhaltene Masse mit kaltem oder mit kochendem Wasser behandelt, so wurden Flüssigkeiten erhalten, die einen starken Geruch von Schwefelwasserstoff durch Zusatz einer Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul entwickelten. Wenn die Masse darauf so lange mit Wasser gekocht wurde, als noch in den Auflösungen auf diese Weise Sulphhydrür entdeckt werden konnte, wozu bedeutende Mengen von Wasser erforderlich waren, so löste ferner Wasser aus derselben fast nur Kalkerde auf. Der Rückstand bestand meistentheils aus Kalkerdehydrat.

Aus keiner der erhaltenen Flüssigkeiten setzte sich durch's Erkalten ein krystallinischer Absatz ab, wohl auch schon aus dem Grunde, weil das Kalkerdehydrat im heifsen Wasser schwerlöslicher als im kalten ist.

Die grofse Schwerlöslichkeit des Kalkerdehydrats im Wasser bewirkt, dafs das Schwefelcalcium durch dasselbe fast ganz in Sulphhydrür, das sich auflöst, und in Kalkerdehydrat, das meistentheils unaufgelöst zurückbleibt, zerfällt. Diefs enthält indessen immer noch Schwefelcalcium.

Werden die Auflösungen des Sulfhydrürs in einer Retorte durch Abdampfen concentrirt, so entweicht mit den Wasserdämpfen eine sehr grofse Menge von Schwefelwasserstoffgas; weit mehr als diefs unter ähnlichen Umständen bei den Auflösungen des Baryum- und des Strontiumsulphhydrürs der Fall ist. Diese Entwicklung ist um so reichhaltiger, je geringer das Volum der Flüssigkeit wird.

Aus den erkalteten concentrirten Flüssigkeiten setzten

Digitized by Google

sich kleine Krystalle von schwefelsaurer Kalkerde, die in dem angewandten Schwefelcalcium wohl schon enthalten, und der Zersetzung durch Kohle entgangen waren, und von Kalkerdehydrat, das etwas Schwefelcalcium enthielt, ab.

Werden die Flüssigkeiten noch mehr eingeengt, so werden sie gelber, es schlägt sich aus ihnen oft ein weifses Pulver nieder, das schweflichtsaure Kalkerde ist, und durch Kochen aus der in der Flüssigkeit sich gebildeten unterschweflichtsauren Kalkerde sich erzeugt hat.

In den sehr concentrirten Flüssigkeiten bilden sich endlich durch's Erkalten lange spiefsartige Krystalle von goldgelber Farbe, deren Menge indessen nur gering ist, obgleich das Volumen derselben bedeutend erscheint, so lange sie noch nicht von der Flüssigkeit getrennt sind, aus welcher sie sich abgeschieden haben.

Dieselben Krystalle erscheinen beim ferneren Abdampfen, wobei endlich die Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases so bedeutend wird, dafs die Flüssigkeit beim Concentriren in der Retorte bedeutend schäumt. Wenn endlich das Abdampfen so weit fortgesetzt wird, dafs die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, so besteht diese wesentlich aus denselben goldgelben Krystallen, wie die, welche sich schon durch's Erkalten der sehr eingeengten Auflösungen abgesetzt haben. Sie enthalten nur etwas Mutterlauge eingeschlossen, in welcher Spuren von Sulphhydrür aufgelöst sind.

Diese Krystalle entwickeln keinen Geruch nach Schwefelwasserstoffgas, wenn sie mit neutraler Manganoxydulauflösung behandelt werden, wohl aber wenn man sie mit Säuren übergiefst. Werden sie in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so ist die Auflösung stark milchicht von ausgeschiedenem Schwefel; in der filtrirten Auflösung bringt Chlorbaryum keinen Niederschlag hervor. Mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, zeigen die Krystalle

Digitized by Google

nur einen Geruch nach Schwefelwasserstoff, nicht nach schweflichter Säure. Mit sehr vielem Wasser nach und nach behandelt, hinterlassen sie einen weifsen Rückstand, der Kalkerde ist. Erhitzt geben sie Wasser und Schwefel; es bleibt ein weifser Rückstand, der, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, Schwefelwasserstoffgas entwickelt, während die Auflösung milchicht durch ausgeschiedenen Schwefel wird; in der abfiltrirten Flüssigkeit bringt Chlorbaryum einen Niederschlag hervor.

Es folgt aus diesen Versuchen, dafs diese Krystalle keine schwefelsaure, schweflichtsaure und unterschweflichtsaure Kalkerde noch Calciumsulphhydrür enthalten, wohl aber ein höheres Schwefelcalcium, verbunden mit Kalkerdehydrat.

Ich habe mehrere Analysen dieses merkwürdigen Salzes angestellt, zu denen freilich nur sehr geringe Quantitäten verwendet werden konnten, die aber übereinstimmendere Resultate gaben, als man es erwarten konnte. Sie zeigten wenigstens, dafs die Krystalle, die sich aus den sehr concentrirten Auflösungen durch's Erkalten absetzen, wesentlich von derselben Zusammensetzung sind.

Die Krystalle wurden, nachdem sie aus der Flüssigkeit genommen worden waren, durch Pressen zwischen Löschpapier von der Mutterlauge gereinigt.

Die Resultate von vier Analysen waren folgende:

I. 0,603 Grm. hinterliefsen, mit concentrirtem Königswasser gekocht, 0,026 Grm. Schwefel. Die abgesonderte Flüssigkeit gab, mit Ammoniak gesättigt, mit oxalsaurem Ammoniak oxalsaure Kalkerde, welche geglüht 0,420 Grm. kohlensaure Kalkerde lieferte. Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Flüssigkeit gab, mit Chlorbaryum-Auflösung, 0,600 Grm. schwefelsaure Baryterde.

II. 0,401 Grm. gaben, auf dieselbe Weise behandelt, 0,035 Grm. Schwefel, 0,281 Grm. kohlensaure Kalkerde und 0,274 Grm. schwefelsaure Baryterde.

III. 0,310 Grm. gaben 0,024 Grm. Schwefel, 0,233

Digitized by Google

Grm. kohlensaure Kalkerde und 0,291 Grm. schwefelsaure Baryterde.

IV. 1,180 Grm. gaben 0,116 Grm. Schwefel, 0,809 Grm. kohlensaure Kalkerde und 0,895 Grm. schwefelsaure Baryterde.

Die angewandten Mengen waren nach und nach durch's Abdampfen der Flüssigkeiten gewonnen worden, die vierte, als die Auflösung schon so concentrirt war, dafs sie fast durch's Erkalten erstarrte.

Die erhaltenen Resultate entsprechen folgenden Mengen von Calcium und von Schwefel im Hundert:

	I.	II.	III.	IV.
Calcium	28,19	28,33	27,74	27,75
Schwefel	18,04	18,15	18,86	20,29.

In dem Maafse, als das Abdampfen fortgesetzt wurde, verunreinigten sich nach diesen Versuchen die Krystalle mit etwas noch nicht zersetztem Sulphhydrür, von welchem sie schwer durch's Pressen mit Löschpapier zu reinigen waren.

Die erhaltenen Resultate entsprechen am besten einer Zusammensetzung, bestehend aus 1 Atom fünffach Schwefelcalcium, mit 5 Atomen Kalkerde und 20 Atomen Wasser. Eine Verbindung nach der Formel:

$$\dot{Ca}\dot{S}^5 + 5\dot{Ca} + 20\dot{H}$$

zusammengesetzt, besteht im Hundert aus:

6 At.	Calcium	29,03
5 At.	Schwefel	19,01
5 At.	Sauerstoff	9,45
20 At.	Wasser	42,51
		100,00.

Diese Verbindung hat sich erzeugt, indem durch's Kochen der Auflösungen Schwefelwasserstoff gasförmig entwichen ist, wodurch das Calciumsulphhydrür in Schwefelcalcium verwandelt wurde. Durchs Kochen ist ferner aus

Digitized by Google

aus der unterschweflichtsauren Kalkerde, die sich nach und nach in den vielen Auflösungen erzeugt hat, schwefelsaure Kalkerde gebildet worden, die sich vor Erzeugung des untersuchten Salzes abgesetzt hat, während der Schwefel sich mit dem Schwefelcalcium zu einem höheren Schwefelcalcium verbunden hat, das mit der aufgelösten Kalkerde die untersuchten Krystalle bildete.

Es folgt hieraus, dafs das Calciumsulphhydrür nur in Auflösungen, nicht in fester Form existiren kann, — eine Thatsache, die schon Berzelius bemerkt hat [1]).

IV. *Untersuchungen über die Passivität der Metalle und über die Theorie der Volta'schen Säule*; von Hrn. Martens.

Mitglied der K. Academie zu Brüssel und Prof. der Chemie zu Löwen.

(Mitgetheilt vom Verf. aus dem *Bullet. de l'acad. roy. de Bruxelles*, *T. VIII p.* 305.)

Bekanntlich hat die dunkle Rothglühhitze oder die Eintauchung in sehr concentrirte Salpetersäure die Eigenschaft, Eisen und andere Metalle *passiv* zu machen, d. h. unangreifbar von käuflicher nicht rauchender Salpetersäure, welche das gewöhnliche Eisen lebhaft angreift. Neuere Untersuchungen haben mir gezeigt, dafs man dasselbe Resultat durch Eintauchung des Eisens in andere Flüssigkeiten erhalten kann. So wird das Eisen durch krystallisirbare oder sehr concentrirte *Essigsäure* eben so gut *zubereitet* (*préparé*) als durch Salpetersäure von 48° oder 49° [2]), und dieſs ist um so sonderbarer als

1) Lehrbuch der Chemie, Th. IV S. 294.

2) Vermuthlich des Aräometers der *Pharm. batav.*, entsprechend einem spec. Gew. von 1,50 bis 1,51. *P.*

Digitized by Google

die Essigsäure im Maximo ihrer Concentration nicht das Lackmus röthet, auch bekanntlich nicht die Kreide zersetzt, weder in der Wärme noch in der Kälte. Diefs scheint zu beweisen, dafs alle diese Erscheinungen von gleicher Ordnung, d. h. von elektrischer Natur, sind, und zeigt den grofsen Einflufs der elektrischen Zustände der Körper auf ihre chemischen Reactionen. Wasserfreier *Alkohol* bereitet das Eisen ebenfalls oder sucht es elektronegativ zu machen. Auch behält dasselbe, in eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd getaucht, seine Politur, und überzieht sich nicht mit Kupfer, selbst nach dem Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, wie schon Wetzlar beobachtet hat [1]). Das Eisen wird, nach Wetzlar, auch elektro-negativ in einer alkalischen Lösung; es kann sich nicht darin oxydiren, und eine Eisenplatte bewahrt in alkalisirtem Wasser seinen Glanz selbst 18 Monate lang, wie Becquerel beobachtet hat. Aus demselben Grunde kann das Eisen aus einer ammoniakalischen Kupferlösung nicht das Kupfer fällen, noch sich darin oxydiren. Auch die Lösung des Schwefelkaliums macht das Eisen negativ, und sowohl diese Lösung wie eine starke Aetzkalilösung macht das Eisen, wenn es einige Minuten darin eingetaucht bleibt, mehr oder weniger passiv. Allein diese Passivität ist weit vergänglicher und viel weniger ausgeprägt als die, welche Rothglühhitze oder der Contact mit concentrirter Salpetersäure oder Essigsäure hervorruft. Deshalb wird das Eisen, wenn man es aus einer starken Lösung von Kali oder Schwefelkalium, nach sorgfältigem Abwaschen und Abtrocknen, in Salpetersäure von 39° bringt, noch schwach angegriffen, aber viel weniger als das gewöhnliche Eisen, doch hört die Einwirkung der Säure oft nach wenigen Augenblicken auf. In allen diesen Fällen ist die Passivität weniger dauerhaft als die, welche das Eisen durch Hitze annimmt.

1) *Bullet. de* Férussac, *Avr.* 1828, *p.* 269. (Aus Schweigg. Journ. Bd. 51, 52 und 53.)

Digitized by Google

Diese Erscheinungen stehen offenbar im Zusammenhang mit den früher von Marianini beobachteten: vom Einfluſs der flüssigen Leiter auf die Abänderung des relativen elektromotorischen Vermögens der Metalle [1]). Marianini zeigt, daſs alle Metalle an relativem elektromotorischem Vermögen gewinnen oder verlieren, d. h. sich mehr oder weniger von ihrem natürlichen elektropositiven Zustand entfernen, je nach der Natur der Flüssigkeit, mit welcher sie im Contacte stehen, selbst wenn diese Flüssigkeit nicht chemisch auf sie einwirken kann; und dieſs ist ohne Zweifel die Ursache der Polarität, welche alle Metalle zeigen, wenn sie zum Theil in eine Flüssigkeit getaucht sind, indem der herausragende Theil nothwendig in einem anderen elektrischen Zustand befindlich seyn muſs als der eingetauchte, der dem Einfluſs des flüssigen Leiters unterworfen ist. Das Eisen zeigt uns diese Polarität in hohem Grade, wenn es an einem seiner Enden durch Eintauchung in sehr concentrirte Salpetersäure oder Essigsäure *passiv* gemacht ist. Dieſs Ende weicht in seinem elektrischen Zustande dergestalt von dem nicht in Säure eingetauchten ab, daſs es, mit letzterem galvanisch combinirt, einen beträchtlichen Strom in guten Leitern giebt, wie ich in einer früheren Notiz über die Passivität des Eisens gezeigt habe [2]).

Berücksichtigt man die elektrische Polarität, welche die Metalle annehmen, wenn sie mit einem Theil in eine Flüssigkeit oder mit beiden Enden in zwei verschiedenartige Flüssigkeiten tauchen, so kann man sich Rechenschaft geben von den galvanischen Strömen, welche man unter diesen Umständen ohne Contact heterogener Metalle erhält, so wie auch von der statischen Elektricität, welche sich beim Contact von Metallen mit Flüssigkeiten zeigt, und bisweilen von anderer Art ist als die, wel-

1) *Annal. de chim. et de phys. T. XXXXV p.* 40.

2) *Bullet. de l'académ. roy. de Bruxelles, T. VII. p.* 393

Digitized by Google

che nach der Contacttheorie erfolgen müfste. Wenn also ein Metall, wie häufig der Fall, nur theilweis in eine Flüssigkeit getaucht ist, so bildet der eingetauchte Theil mit dem nicht eingetauchten eine galvanische Kette; beide werden entgegengesetzte Elektricitäten zeigen müssen, so dafs der eingetauchte Theil, wenn er positiv gegen den andern ist, seinen elektrischen Zustand dem anliegenden flüssigen Leiter mittheilt, und dieser wird positiv elektrisirt erscheinen, während der eingetauchte Theil des Metalls an einem sehr empfindlichen Elektroskop negative Elektricität zeigt. Diefs, glaube ich, hat Hrn. De la Rive veranlafst zu sagen, dafs ein Metall, bei Eintauchung in eine saure Flüssigkeit, die es angreift, negative Elektricität annehme, die Flüssigkeit aber sich mit positiver Elektricität lade. Allein man würde irren, glaubte man nach diesem Versuch, die Metalle nehmen bei ihrem Contact mit den meisten Säuren negative Elektricität oder seyen elektro-negativ gegen sie; denn Davy hat durch directe Versuche das Gegentheil erwiesen, und diefs geht auch aus der Richtung des Stroms hervor, der entsteht, wenn Metalle und saures Wasser so verknüpft werden, dafs der Contact heterogener Metalle vermieden ist. In diesem Fall geht der Strom von dem eingetauchten Theil des elektro-positivsten Metalls zum sauren Wasser oder durch dieses zum wenigst elektro-positiven Metall. Das beweist, dafs dieser Theil bei seinem Contact mit der sauren Flüssigkeit positiv elektrisirt seyn mufs, wie diefs auch übrigens aus den Versuchen von Karsten hervorgeht [1]).

Die Abänderungen, welche der Contact gewisser Flüssigkeiten in der elektromotorischen Kraft der Metalle bewirkt, sind von der höchsten Wichtigkeit für die Theorie der Volta'schen Säule, und nur weil man sie bei der Erklärung des Spiels dieses bewundernswürdigen Apparats gemeiniglich aufser Acht gelassen hat, ist man über

1) *L'Institut*, 23 *Mars* 1836.

Digitized by Google

die Erregungsweisen der Elektricität und die Ursachen derselben zu so widersprechenden Resultaten gelangt. Diefs zu beweisen, wird mir, glaube ich, im Verfolg dieser Abhandlung nicht schwer fallen.

Erinnern wir uns, dafs das *passiv* gemachte Eisen einen analogen elektrischen Zustand, wie der des Platins, d. h. eine ähnliche oder fast gleiche elektromotorische Kraft, wie diefs letztere Metall angenommen hat, so dafs diese beiden Metalle, in Ermanglung eines merklichen Unterschiedes ihrer elektrischen Zustände, durch ihren Contact keinen sehr beträchtlichen Strom hervorzubringen vermögen. Diefs glaube ich in meiner früheren Notiz über die Passivität des Eisens hinreichend bewiesen zu haben [1]). Um sich davon zu überzeugen braucht man übrigens nur ein recht sauberes Platinschälchen zu nehmen, darin eine etwas saure Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zu schütten und den Boden des Schälchens mit einem in die Lösung getauchten passiven Eisendraht zu berühren. Nach einigen Augenblicken oder Minuten findet man beim Ausgiefsen der Lösung, dafs der Boden des Schälchens gar nicht mit reducirtem Kupfer bedeckt ist, während man, wenn man den Versuch mit einem gewöhnlichen oder nicht zubereiteten Eisendraht wiederholt, den Boden kupfrig geworden findet, weil er mit diesem Eisen zum negativen Element einer kräftigen Kette wurde, und sich deshalb unter dem Einflufs des entstandenen Stroms mit dem aus der Zersetzung des Salzes hervorgehenden Kupfers bedecken mufste. Diefs bestätigt, was ich schon früher ausgesprochen habe, dafs die Passivität des Eisens nur das Resultat einer Abänderung seines natürlichen elektrischen Zustandes oder seiner elektromotorischen Kraft ist, eben so, wie wir oft sehen, dafs Wärme oder andere Umstände in den übrigen physischen Eigenschaften der Körper, namentlich in

1) *Bullet. Pacad. T. VII p.* 393.

Digitized by Google

ihrer Wärmecapacität, ihrer Molecularconstitution u. s. w. Veränderungen herbeiführen.

Diese Veränderung im elektrischen Zustande des Eisens, welche, nach uns, dessen Passivität ausmacht, mufs mächtig auf dessen chemische Actionen einwirken, wenn, wie wir mit dem berühmten Berzelius annehmen, die chemischen Verbindungen durch die elektrischen Zustände oft begünstigt oder erschwert werden. So können diejenigen, welche den gröfsten Unterschied in den elektrischen Zuständen darbieten, sich am leichtesten verbinden, weil dann die elektrischen Anziehungen in gleichem Sinne wie die Verwandtschaft wirken, und demnach ist einleuchtend, dafs das passive Eisen, da es weit weniger elektro-positiv ist als das gewöhnliche Eisen, sich schwieriger mit dem Sauerstoff verbinden mufs; daraus dann die Schwierigkeit des Angriffs der Säuren auf dasselbe. Um zu sehen, wie weit diese Schwierigkeit gehe, und um mich zugleich zu überzeugen, ob die Passivität des Eisens auf alle dessen chemische Actionen Einflufs habe, verglich ich die Wirkung verdünnter Schwefelsäure auf passives Eisen mit der derselben Säure auf gewöhnliches Eisen. Zu dem Ende nahm ich Eisenplatten, die an Beschaffenheit, Oberfläche und Gewicht einander genau gleich waren, jede 14 Centim. in Länge und 3 in Breite hielten. Ich präparirte die eine, indem ich sie in der Flamme eines Reverberirofens bis zur Dunkelrothgluth erhitzte, und tauchte sie darauf einige Augenblicke in gewöhnliche Salpetersäure, um zu sehen, ob sie wohl zubereitet sey, und um das Bischen Oxyd zu lösen, welches sich durch die Wirkung der Hitze gebildet haben konnte. Darauf steckte ich die Platte in ein Probeglas, das mit einer Mischung aus 3 Vol. Wasser und 1 Vol. Schwefelsäure gefüllt und in einer mit derselben Flüssigkeit gefüllten Schale umgekehrt war. Genau eben so verfuhr ich mit einer nicht zubereiteten Eisenplatte. Obwohl nun alle Umstände bei beiden Platten gleich wa-

Digitized by Google

ren, so geschah doch die Wasserstoffentwicklung bei der nicht präparirten viel rascher als bei der präparirten. Nach 7 Minuten hatte die erste 140 Cubcm. Wasserstoffgas geliefert, während die andere zur Entwicklung derselben Gasmenge 17 Minuten gebrauchte.

Die Erscheinungen der Passivität des Eisens zeigen uns den grofsen Einflufs der elektrichen Zustände der Körper auf deren chemische Reactionen, und sie unterstützen die schöne elektro-chemische Theorie des berühmten Berzelius. Sie geben auch Rechenschaft über verschiedene sonderbare Beobachtungen, die in neuerer Zeit von Faraday gemacht sind, und durch welche der gelehrte englische Chemiker geglaubt hat, die Theorie, welche die galvanische Elektrcität vom blofsen Contacte heterogener Körper, ohne vorgängige chemische Action, ableitet, vollständig umstürzen zu können. Diese Theorie, die *Contacttheorie*, zu welcher sich gegenwärtig noch die meisten deutschen Physiker bekennen, und die mir den Erscheinungen mehr zu entsprechen scheint als die Theorie, welche die Elektricität der Volta'schen Säule als Folge einer chemischen Action ansieht [1]), ist vor Kurzem von Hrn. Faraday in einer schönen Arbeit lebhaft angegriffen worden (S. s. Untersuchungen über die Elektricität, Reihe XVI und XVII, eingerückt in Poggendorff's Annalen, Bd. LII und LIII). Es ist die Lesung dieser Abhandlungen, welche mich bestimmt hat, meine frühere Arbeit über die Passivität des Eisens wieder aufzunehmen und zu untersuchen, ob andere Flüssigkeiten als Salpetersäure ebenfalls das Eisen passiv machen könnten. In der That überraschte es mich bei Lesung der Versuche des Hrn. Faraday, dafs dieser berühmte Physiker, um den Einflufs des Metallcontacts auf die Erzeugung der Volta'schen Elektricität zu widerlegen, geglaubt hat, sich besonders auf die Beobachtung des

1) Man sehe meine *Mémoire sur la pile voltaïque* in den *Mémoires de l'académie de Bruxelles*, *T. XII.*

Digitized by Google

Contacts vom Eisen und Platin beschränken zu können, und dabei als flüssige Leiter des Stroms oder vielmehr als Elektrolyte keine anderen Flüssigkeiten als concentrirte Lösungen von Schwefelkalium oder Aetzkali und starke Salpetersäure anwandte. Platin und Eisen, parallel mit einander in diese Lösungen getaucht, und aufserhalb derselben in gegenseitigen Contact gesetzt, riefen keinen Strom hervor, während, wenn ein mit schwacher Säure benäfstes Papier so zwischen die Enden der Metalle gebracht wurde, dafs deren Contact aufgehoben war, ein am Galvanometer merklicher Strom entstand. Daraus schliefst Faraday, dafs der Contact zwischen Platin und Eisen keine Elektricität hervorrufen könne, denn sonst hätte sich durch die erwähnten Flüssigkeiten hin ein Strom einstellen müssen, da sie, wie er zuvor ermittelt hat, für schwache Ströme gute Leiter waren. Wenn man dagegen, sagt er, den Metallcontact vom Eisen und Platin ersetzt durch eine sehr schwache chemische Action, wie sie die zwischen beide Metalle eingeschaltete Säure ausübt, so wird die Schwefelkalium- oder Kalilösung, so gut wie die Salpetersäure von einem Strom durchlaufen. Daraus mufs man schliefsen, sagt er, dafs die schwächste chemische Action einen Strom erregt dort, wo der Metallcontact ganz unvermögend ist, einen solchen hervorzubringen.

Soll dieser Schlufs gegründet seyn, so mufs man sich, meiner Meinung nach, zuvor versichern, ob nicht der angewandte Elektrolyt oder flüssige Leiter die Eigenschaft habe, den natürlichen elektrischen Zustand des Eisens abzuändern, dem des Platins ähnlich zu machen, was natürlich dem Eisen die Fähigkeit rauben würde, mit letzterem eine wirksame galvanische Kette zu bilden. Nun kann man sich durch directe Versuche überzeugen, dafs allemal, wenn die angewandten Elektrolyte (concentrirte Lösungen von Schwefelkalium oder Aetzkali, starke Salpetersäure) nicht das Auftreten des galvanischen Stroms

Digitized by Google

erlauben, den Eisen und Platin durch ihren Contact zu erregen trachten, diese Flüssigkeiten, einzeln genommen die Eigenschaft haben, das in dieselben eingetauchte Eisen mehr oder weniger passiv zu machen, d. h. ihm einen elektrischen Zustand, ähnlich dem des Platins, mitzutheilen; so dafs eine Kette aus Eisen und Platin, in eine der drei erwähnten Flüssigkeiten eingetaucht, als eine Kette aus zwei Metallen von gleichen elektrischen Tendenzen oder aus zwei elektrisch homogenen Metallen zu betrachten ist, die, wie die Contacttheorie uns lehrt, keinen galvanischen Strom erzeugen kann.

Wenn man statt der concentrirten Salpetersäure sehr verdünnte nimmt, so findet man, dafs die letztere das in sie getauchte Eisen nicht passiv machen kann, und, als Elektrolyt zu dem Faraday'schen Versuche angewandt, giebt auch diese Flüssigkeit einen Strom. Dieſs beweist, dafs nur der passive Zustand des Eisens in der concentrirten Säure die Ursache der Abwesenheit des Stroms ist, welche ohne diesen Umstand der Contact vom Eisen und Platin erzeugt haben würde. Wie dem auch sey, so ist es leicht zu begreifen, dafs wenn man, durch Einschaltung einer leitenden Flüssigkeit zwischen das Eisen und das Platin, den Metallcontact aufhebt, sich ein Strom einstellen wird, weil das Eisen in Folge des neuen Contacts und seines Contacts mit dem Elektrolyt eine zur Erzeugung eines schwachen galvanischen Stroms hinreichende elektrische Polarität annehmen kann.

Das Zink erleidet durch den Contact mit flüssigen Leitern niemals so grofse Veränderungen in seiner elektromotorischen Kraft wie das Eisen, kann also auch niemals mit dem Platin eine unwirksame Kette bilden. Eine Säule aus Zink und Platin, geladen mit einer Lösung von Schwefelkalium, giebt einen ziemlich kräftigen Strom, obwohl weder das eine noch das andere dieser Metalle für sich in der Kälte einen chemischen Angriff von dieser Flüssigkeit erleidet. Die Elektricitätserregung in dieser

Digitized by Google

Säule kann also nicht auf die chemische Einwirkung des Elektrolyten auf diese Metalle zurückgeführt werden, weil diese Einwirkung dem galvanischen Strom untergeordnet, nur das Resultat desselben ist.

Eben so geht in einer Säule aus amalgamirtem Zink und Platin, geladen mit sehr verdünnter Schwefelsäure, die Elektricitätserregung durch den Contact der Metalle jeder chemischen Wirkung voran; denn so lange die Säule isolirt ist, bleibt die saure Flüssigkeit ohne Wirkung auf das Zink, und dennoch zeigt die Säule eine elektrische Spannung an ihren beiden Polen [1]), und der Strom, welcher sich einstellt, nachdem die Pole in Gemeinschaft gesetzt sind, ist offenbar nur das Resultat der durch die elektromotorische Action erregten ungleichnamigen Elektricitäten, welche, wenn die Säule ungeschlossen ist, dieelektrische Spannung verursachen. Diefs geht daraus hervor, dafs dieser Strom in inniger Abhängigkeit zu der statischen Elektricität der isolirten Säule steht, da er desto leichter durch unvollkommene Leiter geht, je höher die Spannung dieser Elektricität ist.

Um mit Recht den Satz abzuweisen, dafs jeder galvanische Strom aus einer chemischen Action entspringe, brauchen wir also nur Fälle zu haben, wo Metallpaare, mit Dazwischensetzung flüssiger Leiter, ohne vorgängige oder begleitende chemische Action, Elektricität erregen. Zwar behauptet Faraday, dafs man, um blofse Contact-Ströme annehmen zu können, Ströme *ohne chemische*

1) Diese Spannung ist selbst bei den gewöhnlichen, blofs mit destillirtem Wasser geladenen Säulen sehr merkbar, obwohl hier keine Einwirkung auf das Zink stattfindet, diefs mag amalgamirt oder, wie im gewöhnlichen Zustand, durch ein dünnes Häutchen Oxyd matt angelaufen seyn. Hr. Crosse hat bei einer Säule aus 1200 Plattenpaaren, geladen mit reinem Wasser, eine so starke Spannung an deren Polen beobachtet, dafs sie zwischen Platindrähten, bei 0,01 Zoll Abstand, eine Reihe von Funken gab. (*Biblioth. univers. de Genève, Oct.* 1840.)

Digitized by Google

Action haben müfste [1]); allein dazu müfste man die chemische Action des Stromes selber fortnehmen können, was sehr schwierig, wenn nicht unmöglich ist; denn wir wissen, dafs die schwächsten Ströme im Allgemeinen die zwischen den Plattenpaaren der Säulen befindlichen flüssigen Leiter zersetzen. Selbst das Wasser wird durch den schwachen Strom eines einzigen Plattenpaars zersetzt, sobald nur eins der Metalle, welche als Pole dienen, oxydirbar ist, wie ich glaube zuerst in meiner *Abhandlung über die galvanische Säule*, S. 44, gezeigt zu haben [2]). Uebri-

1) Annalen von Poggendorff, 1841, Bd. LII S. 349.

2) *Mémoires de l'académie de Bruxelles*, *T. XII.* — Dasselbe hat seitdem Hr. Grove bestätigt (Ann. Bd. XXXXVIII S. 305), auch ist es demselben durch ein sehr sinnreiches Verfahren sogar gelungen, Wasser durch eine einfache Kette mit Platinpolen oder nicht oxydirbaren Elektroden zu zerlegen, indem er die Verwandtschaft der Elektrode zum Sauerstoff des Wassers durch eine andere, in demselben Sinne wirkende Verwandtschaft ersetzte (*Compt. rend. de l'acad. de Paris*, *Avril* 1839).

In Poggendorff's Annalen, 1841, No. 3, behandelt auch Hr. F. C. Henrici die Zersetzung des Wassers durch eine einfache Kette mit oxydirbaren Elektroden sehr ausführlich. Mit Unrecht glaubt er aber, dafs diese Erscheinung vor ihm noch nicht beobachtet sey. Er leitet dieselbe davon ab, dafs der Strom aus einem oxydirbaren Metall leichter in die zu zersetzende Flüssigkeit übergehe als aus einem nicht oxydirbaren. Was aber beweist, dafs diefs nicht die wahre Urache sey, vielmehr die Erscheinung von der Verwandtschaft des oxydirbaren Metalls zum Sauerstoff des Wassers herrühre, wie ich es zuerst in meinem, der Brüsseler Academie am 2. März 1839 übergebenen *Mémoire sur la pile galvanique* ausgesprochen habe, ist: dafs Hr. Grove die Wasserzersetzung durch eine einfache Kette mit Platinpolen erhalten hat, indem er diese Polplatten zum Theil in Gase tauchte, die durch ihre respectiven Verwandtschaften die Wasserzersetzung begünstigen mufsten.

Auch Hrn. E. Becquerel ist es seitdem geglückt, Wasser durch eine einfache Kette mit Platinpolen zu zersetzen, indem er in dem Wasser Substanzen löste, die Verwandtschaft zum Sauerstoff oder zum Wasserstoff haben. Er hat auf diese Weise Chlorwasser zersetzt, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und unter Sauerstoffentwicklung am positiven Pol. Wasserstoffgas entwickelte sich nicht, weil das

Digitized by Google

gens ist es nicht ganz unmöglich, wie ich gefunden habe, einen Strom ganz ohne chemische Wirkung hervorzubringen. Hier ein sehr merkwürdiges Beispiel davon:

Verknüpft man einen gewöhnlichen oder nicht zubereiteten Eisendraht mit einem Platindraht, und taucht die beiden Enden dieses Systems, jedoch das des Platins zuerst, in reine Salpetersäure von 36° oder 38° [1]), so dafs sie in der Säure nur um einige Millimeter auseinanderstehen, so erhält man einen Strom *ohne irgend eine merkbare chemische Action;* denn wie lange man auch die Drähte eingetaucht erhalten mag, so erleidet doch, wie ich mich überzeugt habe, die Säure keine Veränderung, löst nicht die geringste Spur von Eisen, und beide Metalle behalten ihr ursprüngliches Gewicht. Hier ist das Eisen unter dem Einflufs des Stroms, für den es die positive Elektrode war, passiv geworden [1]). Wenn man dagegen das Aufkommen des Stroms verhindert, indem man Eisen und Platin in der Säure weiter von einander entfernt, so wird das Eisen nicht mehr passiv gemacht, und es findet ein chemischer Angriff der Säure auf das Eisen statt. Diefs ist also eine positive Thatsache, dafs ein galvanischer Strom ohne chemische Action bestehen kann.

Wenn die chemische Action unter den gewöhnlichen Umständen immer die Ströme begleitet, so rührt diefs nicht davon her, dafs letztere die Wirkung der ersteren seyen, sondern davon, dafs sie immer die von ihnen durchlaufenen Flüssigkeiten zu zersetzen suchen. Die chemische Action ist demnach an den galvanischen Strom gebunden wie Wirkung an Ursache, und daher ist es schwierig eine oder die andere hervorzubringen. Es giebt aber kein Mittel einen Strom *ohne Contact* heterogener Kör-

Wasser nur unter Mitwirkung der Verwandtschaft des Chlors zersetzt wurde, mit dem jenes Gas Chlorwasserstoffsäure bildete.

1) Also vermuthlich von 1,33 bis 1,35 spec. Gewicht. *P.*

Digitized by Google

per darzustellen, so dafs dieser die *Conditio sine qua non* der Erzeugung galvanischer Ströme ist. Nun aber kennen wir zur Erzeugung dieser Ströme keine andere beständig wirkende und dieser Erzeugung vorangehende Ursache, folglich müssen wir uns bis jetzt begnügen, sie dem *Contact* zuzuschreiben, ohne dafs es nothwendig ist, erklären zu können, wie dieser hiebei wirke, so wenig wie die Chemiker erklären, wie derselbe wirke bei den chemischen Erscheinungen, die man *katalytische* nennt.

Hr. Faraday wirft der Contacttheorie noch folgende Thatsache vor. Bildet man aus Zink, Platin und Schwefelkaliumlösung eine Kette, so ist, wie das Galvanometer zeigt, so lange ein Strom vorhanden als das Zink chemisch auf die Schwefelkaliumlösung einwirken kann; so wie es aber mit einer Schicht von Sulfure bedeckt, und durch jede fernere Wirknng der Flüssigkeit auf das Metall abgehalten ist, hört der Strom auf, obgleich der Metallcontact unterhalten bleibt [1]). Allein diese Erscheinung erklärt sich sehr hübsch nach der Contacttheorie. So lange das Zink seinen metallischen Zustand in der Lösung behält, mufs ein Strom entstehen, welcher die chemische Zersetzung des Sulfure bewirkt, und den Schwefel zum positiven Element der Kette, zum Zink, führt. Wenn darauf das in die Lösung getauchte Zink sich mit einer Lage von Schwefelzink bekleidet, so mufs seine elektromotorische Action verändert werden, oder vielmehr seine Stelle als Elektromotor, dem Platin gegenüber, wird durch das Schwefelzink eingenommen. Wir haben also eine neue Kette aus Schwefelzink und Platin, die aufserhalb der Lösung durch metallisches Zink verbunden ist. Nun weifs man aber aus der Contacttheorie, dafs die Wirkung eines solchen Systems ganz unabhängig ist von der Natur des dazwischen befindlichen Metalls. Der Einwurf des englischen Physikers ist demnach ohne Gewicht. Zwar könnte man sagen, dafs

1) Poggendorff's Annalen, 1841, Bd. LII S. 56.

Digitized by Google

das Schwefelzink, als schlechter Leiter, nicht die Rolle eines Elektromotors spielen könne, und dafs demnach die elektromotorische Action fortwährend zwischen dem Zink und Platin vor sich gehen müsse. Allein selbst in diesem Falle würde kein Strom stattfinden, da das Schwefelzink sich dessen Durchgang widersetzte. Mithin wird, wie man auch das Phänomen nach der Contacttheorie betrachten möge, der Strom und, mit ihm, die chemische Action, die nur das Resultat desselben ist, verschwinden müssen [1]).

(Schlufs im nächsten Heft.)

Zusatz vom Herausgeber. Die so eben zur Sprache gebrachten Gegenstände sind von der Art, dafs sie wohl eine weitere Experimental-Untersuchung verdienen; mittlerweile, glaube ich, werden einige Bemerkungen hier nicht überflüssig seyn.

Die Beobachtung, dafs die einfache Kette Wasser zu zersetzen vermag, wenn ihre Pole aus oxydirbaren Metallen bestehen, ist allerdings nicht zuerst von Hrn. Henrici gemacht, wie ich diefs auch bei Aufnahme der Abhandlung desselben kurz angedeutet habe; allein sie ist auch älter, als der geehrte Hr. Verfasser vorstehender Untersuchung zu glauben scheint. Sie findet sich namentlich schon bei Faraday (Ann. Bd. XXXV S. 249 §. 1027), der sie an einer Zink-Platin-Kette mit Polen von amalgamirtem Zink gemacht hat; und möglicherweise könnte sie noch früher gemacht seyn, da wenigstens bei der Säule die Begünstigung der Wasserzersetzung durch Pole von oxydirbarer Beschaffenheit bereits i. J. 1802

1) Dafs hier die den Strom begleitende chemische Action nur die Wirkung und nicht die Ursache desselben ist, geht daraus hervor, dafs ohne den Strom keine merkliche chemische Wirkung zwischen der Schwefelkaliumlösung und dem darin eingetauchten metallischen Zink stattfindet, wie leicht zu erweisen ist.

Digitized by Google

von Maréchaux wahrgenommen ist [1]). Faraday hat die Wasserzersetzung auch zwischen Platinpolen einer einfachen Zink-Platin-Kette beobachtet, als er der verdünnten Schwefelsäure, mit welcher sie geladen war, einige Tropfen Salpetersäure hinzusetzte (Annalen, Bd. XXXV S. 225 §. 973), was ihn eben zu dem sonderbaren Schlufs veranlafste, die Salpetersäure erhöhe die Intensität des Stroms auf eine ganz eigenthümliche Weise.

Von jeder kräftigen galvanischen Combination, z. B. der Grove'schen oder Bunsen'schen bedarf es übrigens nur einer einfachen Kette, um zwischen Platinpolen in verdünnter Schwefelsäure eine, wenigstens schwache, Wasserzersetzung in sichtbaren Blasen zu erhalten. Es hängt indefs vieles dabei von der Beschaffenheit dieser Polplatten ab. Die Wirkung wird befördert, wenn die Platten wohl gereinigt und kurz zuvor ausgeglüht worden sind. Auch die Gröfse derselben ist von wesentlichem Einflufs. Die Gasblasen erscheinen desto leichter, je kleiner man die Platten nimmt, oder besser noch, wenn man diese durch blofse Drähte ersetzt, indem damit die Intensität des Stroms in den *einzelnen Punkten* seiner Querschnitte (oder das, was man eigentlich nur Intensität nennen sollte, — wie es auch von Ohm geschieht) erhöht wird, vorausgesetzt jedoch, dafs man durch entsprechende Vergröfserung der Erregerplatten den gesammten Widerstand der Kette, oder vielmehr die Intensität des Stroms im gesammten Querschnitt, unverändert erhält.

Dieser letzte Einflufs zeigt sich auch sehr deutlich bei Polplatten von oxydirbarer Beschaffenheit. Man nehme z. B. eine einfache Zink-Kupfer-Kette mit Polplatten von Kupfer, alle vier Platten von gleicher Gröfse. Dann gieſse man verdünnte Schwefelsäure in zwei gleiche Cylindergläser, und zwar das eine ganz voll, das andere aber nur bis etwa ein Viertel oder weniger. Nun stelle man das Plattensystem hinein, erstlich so, dafs die Polplatten in das ganz gefüllte Glas stehen, dann so, dafs sie sich

1) Gilb. Annalen, Bd. XI S. 126.

Digitized by Google

in dem theilweis gefüllten befinden, und darin nur einige Linien tief in die Flüssigkeit eintauchen. Im ersten Falle wird man entweder keine oder eine sehr schwache Gasentwicklung wahrnehmen, im letzteren dagegen eine recht beträchtliche, obwohl in beiden Fällen, wenigstens auf kurze Zeit, die Stromstärke eines jeden Querschnitts dieselbe seyn mufs. Mit Platten von Neusilber, statt Kupfer, gelingt der Versuch besonders gut.

Was den übrigens ganz hübschen Versuch des Hrn. Grove betrifft, so möchte derselbe wohl eigentlich nicht hieher gehören. Der Versuch besteht darin, dafs zwei Glasröhren durch ihr oberes geschlossenes Ende herab Platinplatten enthalten und mit dem unteren in verdünnte Schwefelsäure tauchen, von welcher sie nur zur Hälfte erfüllt sind. Der Raum oberhalb der Säure ist in der einen Röhre mit Sauerstoffgas, in der andern mit Wasserstoffgas gefüllt, wodurch denn jede Platte zur Hälfte im Gase, zur Hälfte in der Flüssigkeit steht. Die den Sauerstoff berührende Platte wird mit dem Zink, die andere mit dem Kupfer der einfachen Kette verbunden, und sobald dieſs geschehen ist, erfolgt eine reichliche Wasserzersetzung. (*Compt. rend. T. VIII p.* 498.)

Dieſs System ist aber offenbar, wie auch Hr. Grove bemerkt, keine einfache Kette mehr, da die Platinplatten durch die Berührung mit den beiden Gasen heterogen werden, eine Kette bilden, die im gleichen Sinne mit der angewandten Zink-Kupfer-Kette wirkt.

In der Ansicht, dafs die gröfsere Wirksamkeit oxydirbarer Polplatten bei der Wasserzersersetzung von der Verwandtschaft derselben zum Sauerstoff des zerlegten Wassers herrühre, kann ich dem Hrn. Verfasser der vorstehenden Abhandlung nicht beipflichten. Ich glaube nicht, dafs wir schon zu dieser, zur chemischen Theorie hinneigenden Ansicht berechtigt sind, wenigstens nicht durch die so eben angeführte Beobachtung des Herrn Grove; vielmehr scheint mir die von mir beobachtete That-

Digitized by Google

Thatsache, dafs Schmiedeisen und Gufseisen, als Polplatten in einer Aetzlauge von 1 Th. Kali und 4 Th. Wasser angewandt, einen so gut wie gleich starken Strom liefern, ungeachtet jenes den Sauerstoff frei entweichen läfst, dieses sich aber im bedeutenden Maafse zu Eisensäure mit ihm verbindet, dagegen zu sprechen. (Vergl. Annal. Bd. LIV S. 374.)

Der nächste Grund zur gröfseren Wirksamkeit oxydirbarer Polplatten liegt ohne Widerrede darin, dafs bei Anwendung derselben, der Strom eine gröfsere Stärke behält. Bei Gleichheit der Stromstärke werden Polplatten von Platin unfehlbar eben so viel Wasser zersetzen als Platten von Kupfer oder Zink. Es kann nur gefragt werden, weshalb Platinplatten den Strom mehr schwächen als Platten von oxydirbaren Metallen. Unmittelbar geschieht dieſs ohne Zweifel dadurch, dafs, sobald die Oberfläche der Polplatten angegriffen oder stetig erneut wird, die sogenannte Polarisation und vermuthlich auch der Uebergangswiderstand wegfällt. Wie aber diese stromschwächenden Elemente eigentlich aufgehoben werden, das ist nun freilich eine Frage, die ihre genügende Beantwortung erst von ferneren Untersuchungen erwartet.

Auch in dem Satze, dafs elektrische Ströme ohne chemische Wirkung durch Flüssigkeiten zu gehen vermögen, kann ich mich nicht mit dem Hrn. Verf. einverstanden erklären, obwohl dasselbe auch schon von Faraday behauptet worden ist. Ich glaube, dafs ein solcher Strom eben so wenig durch eine Flüssigkeit gehen kann, ohne sie zu zersetzen, als er einen Metalldraht zu durchlaufen vermag, ohne ihn zu erwärmen und magnetisch zu machen. Alle bisherigen, scheinbar gegen diesen Grundsatz sprechenden Beobachtungen halte ich für nicht entscheidend, da sie der Messungen entbehren, die zu einem richtigen Urtheile hier durchaus unentbehrlich sind. Ich will dieſs durch ein Beispiel erläutern.

Ein Strom, der in meiner Sinusbussole, so wie ich

Digitized by Google

sie gewöhnlich ajustire, die Nadel um 90° ablenkt, hat eine solche Stärke, dafs er in einer Minute 14,54 Kubikcentimeter des Gemenges von Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Wasser entbindet. Ein Strom also, der die Nadel nur um eine Bogenminute ablenkte, würde in derselben Zeit 0,004 C.C. des Gasgemenges entwickeln. Gesetzt nun, die Wassermenge, welche man elektrolysirte, besäfse nur das geringe Volum von 50 C.C. Diefs Volum würde etwa 1 C.C. des Gasgemenges absorbiren oder auflösen können. Zur Entwicklung von 1 C.C. des Gemenges sind aber bei der letztgenannten Stärke des Stroms 250 Minuten oder etwas mehr als vier Stunden erforderlich. Folglich würde der Strom über vier Stunden lang wirken können, ehe sich eine sichtbare Menge Gas entbände, und dabei ist noch abgesehen von der Menge, die durch eine Art von capillarer Anziehung an den Platten festgehalten werden mag.

Ich bin überzeugt, in den meisten Fällen, wo man dem Strom die chemische Wirksamkeit abgesprochen hat, ist nicht gehörig erwägt worden, wie schwach derselbe sey. Ein Strom, der den einfachen Magnetstab in meiner Sinusbussole um nur Eine Minute ablenkte, würde der leichten Doppelnadel eines empfindlichen Galvanometers gewifs noch eine sehr ansehnliche Ablenkung ertheilen, und darnach leicht für einen beträchtlich starken gehalten werden können.

Bei dem Versuch des Hrn. Verf. war der Strom gewifs sehr schwach, und so bedurfte es einer längeren Zeit, als wahrscheinlich der Versuch unterhalten ward, um die, meiner Meinung nach, wirklich stattgehabte Zersetzung der Salpetersäure sichtbar werden zu lassen. Jedenfalls scheint mir die Annahme, dafs Flüssigkeiten unzersetzt leiten, noch fernere Beweise zu erfordern.

Digitized by Google

V. *Untersuchungen über einige anomale und normale galvanische Erscheinungen;* *von F. C. Henrici.*

(Fortsetzung von S. 265.)

Da die beiden Schwefelkaliumlösungen in ihren gleichartigen elektromotorischen Wirkungen auf Platindrähte bei ihrer Combination mit schwefelsaurer Kalilösung eine nahe gleiche Stärke gezeigt hatten, so schlofs ich, dafs durch eine galvanische Combination derselben unter einander und mit Platindrähten kein merklicher Strom erzeugt werden würde. Der Versuch gab jedoch das überraschende Resultat, dafs die Multiplicatornadel nach einer heftigen Ausweichung sich bei 57° beruhigte, und diese Ablenkung mit einer auffallenden Constanz Stunden lang behielt [1]). Meine Ueberraschung wich indessen, bei sorgfältiger Erwägung aller Umstände, der gröfsten Befriedigung, indem die Richtung der Ablenkung mir den Schlüssel zur ungezwungenen Erklärung dieser Erscheinung in die Hand gab. Der vorhandene Strom ging nämlich von der Fünffach-Schwefelkaliumlösung zu dem von ihr benetzten Platindrahte über. Nun ist nicht zu bezweifeln, dafs die gleichen elektromotorischen Wirkungen des in beiden Flüssigkeiten wirksamen Wasserstoffs einander aufheben mufsten, und dafs also aus diesen Wirkungen kein wahrnehmbarer elektrischer Strom entspringen konnte. Aber gerade dieser Umstand machte es andererseits möglich, dafs nun die von der chemischen Natur beider Flüssigkeiten abhängige elektromotorische Differenz derselben zur Wirkung gelangen konnte, und dem-

1) Ich erhielt ein merklich gleiches Resultat, als der die beiden Lösungen trennende Markpfropfen mit schwefelsaurer Kalilösung getränkt worden war.

Digitized by Google

gemäfs ging dann auch der Strom von der Fünffach-Schwefelkaliumlösung in den von ihr berührten und positiv erregten Platindraht, und von dem andern Platindrahte in die diesen berührende und negativ erregende Einfach-Schwefelkaliumlösung über. Es kann nicht befremden, dafs jede dieser beiden Lösungen für sich nur die negativ erregende Wirkung auf Platin und Eisen wahrnehmen läfst; darin zeigt sich in der That nur ein auch mit meinen früheren Erfahrungen völlig übereinstimmendes Uebergewicht der elektromotorischen Kraft des Wasserstoffs, welcher jedoch im vorliegenden Falle die Berührung der Lösungen mit den Platindrähten, und damit die dadurch erzeugten Wirkungen keineswegs hat verhindern können. Ich bemerke noch, dafs auch das von mir beobachtete geringe elektromotorische Uebergewicht der Einfach-Schwefelkaliumlösung über die Fünffach-Schwefelkaliumlösung auf das gleichzeitige Vorhandenseyn einer entgegengesetzten Wirkung bei der Berührung dieser letzteren Lösung mit Platin und Eisen hinweist.

Nachdem ich erkannt hatte, dafs die elektromotorische Action, welchen Platindrähte in der Fünfach-Schwefelkaliumlösung ausgesetzt sind, eine zwiefache ist, indem sie aus der positiv erregenden Wirkung der Flüssigkeit selbst und der überwiegenden negativ erregenden Wirkung des an den Drähten in Folge der Zersetzung der Lösung ausgeschiedenen Wasserstoffs zusammengesetzt ist, bemühte ich mich einen Versuch zu ersinnen, bei welchem, vermittelst einer andern dazu geeigneten Flüssigkeit, die erste der genannten beiden Wirkungen zuerst für sich allein und danach mit der zweiten vereinigt in Thätigkeit gesetzt werden könnte. Diesen Versuch habe ich mit dem besten Erfolge mit schwach schwefelsaurem Wasser ausgeführt. Die positiv erregende Wirkung dieser Flüssigkeit auf Platin ergab sich mit der gröfsten Deutlichkeit aus einem ungleichzeitigen Einsenken zweier Platindrähte in sie; stets ging der dadurch hervorgeru-

Digitized by Google

fene Strom von dem zuerst eingesenkten Drahte zum Multiplicator. Um nur den Wasserstoff hinzuzufügen, bedurfte es weiter nichts, als ein Körnchen Zink in das gesäuerte Wasser zu legen, von welchem sich sogleich ein zarter Strom von Wasserstoffbläschen erhob. Der Erfolg des ungleichzeitigen Einsenkens zweier Platindrähte in die Flüssigkeit war jetzt *dem vorigen entgegengesetzt;* der Strom ging von dem *zuletzt* eingesenkten Drahte zum Multiplicator, und dabei war seine Stärke der reichlichen Entwicklung von Wasserstoff vollkommen entsprechend (die Nadel schlug an die Hemmung). Ein gleiches Resultat erhielt ich in den beiden Fällen bei einer gleichzeitigen Einsenkung zweier Platindrähte, von denen der eine mit einem Terpenthinüberzuge bekleidet war.

Da diese Resultate eine vollkommene Analogie des galvanischen Verhaltens des mit Wasserstoff geschwängerten schwefelsauren Wassers mit dem der Schwefelkaliumlösung herausstellte, so war zu erwarten, dafs dieselbe sich auch bei anderweiten Prüfungen bewähren würde. Demnach senkte ich einen Platindraht und einen Kupferdraht in schwach schwefelsaures Wasser, und schlofs sie durch den Multiplicator zur Kette, wobei die Nadel sich bei 18° normaler Ablenkung vorläufig beruhigte. Als hierauf durch ein Körnchen Zink eine Wasserstoffentwicklung in der Flüssigkeit bewirkt wurde, ging die Nadel allmälig zurück, überschritt den Nullpunkt, und stellte sich auf der entgegengesetzten Seite bei 15° ein. Derselbe Versuch gab bei seiner Wiederholung mit Silber, statt des Kupfers, Ablenkungen von +14° und und —15°; mit Argentan betrug die anomale Ablenkung sogar gegen 40°. Als das Zinkkörnchen aus der Flüssigkeit entfernt wurde, um die Wasserstoffentwicklung zu hemmen, verflossen bei der Platin-Argentan-Kette drei volle Stunden, ehe die Nadel rückwärts den Nullpunkt wieder erreichte. Nach diesen Ergebnissen war vorauszusehen, dafs die gleichzeitige Einsenkung der so

Digitized by Google

eben genannten Metallcombinationen in mit Wasserstoff bereits angeschwängertes schwefelsaures Wasser nur einen anomalen Strom, wie die Schwefelkaliumlösung, zum Vorschein bringen würde; der Versuch liefs hierüber keinen Zweifel zurück, und zwar waren bei allen drei Metallpaaren die anomalen Ströme so stark, dafs die Nadel die Hemmung berührte. Aber auch in diesem Falle konnte die Wirkung des Metallcontacts durch Terpenthinüberzüge an den genannten Metallen sichtbar gemacht werden; die gleichzeitige Einsenkung der so vorbereiteten Drähte erzeugte nämlich zuerst stets normale, dem Metallcontact entsprechende Ströme.

Der vollständige Erfolg aller so eben beschriebenen Versuche wird, wie ich glauben darf, die von mir ausgesprochenen Ansichten über das galvanische Verhalten der verschiedenen Arten von Schwefelkaliumlösung und deren Ursache als wohl begründet erscheinen, und demnach den Mangel des einzigen ganz directen Beweises für dieselben, nämlich der (offenbar unmöglichen) Nachweisung des Wasserstoffs an den von den genannten Lösungen benetzten Drähten durch chemische Mittel, leicht verschmerzen lassen. Ohne Zweifel kann die *Menge* des an diesen Drähten haftenden Wasserstoffs nur sehr gering seyn, was denn auch sehr wohl mit der ungleich stärkeren Wirkung solchen schwefelsauren Wassers, in welchem eine sichtbare Wasserstoffentwickelung stattfindet, im Vergleich mit der Wirkung der Schwefelkaliumlösungen, übereinstimmt. Desto merkwürdiger und wichtiger aber mufs überhaupt die grofse Intensität der elektromotorischen Wirkung erscheinen, welche bei der Berührung des Wasserstoffs mit metallischen Körpern stattfindet, einer Wirkung, welcher bisher ohne allen Zweifel viel zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt worden ist.

Nach allen bisher mitgetheilten Erfahrungen war vorauszusehen, dafs auch das Verhalten, welches die von der Schwefelkaliumlösung chemisch angreifbaren Metalle

Digitized by Google

bei ihrer galvanischen Combination mit dieser Flüssigkeit und Platin zeigen, keine ernstliche Schwierigkeit für die Contacttheorie darbieten würde; und so fand es sich in der That. Ich habe von diesen Metallen vorzugsweise das Blei untersucht, weil dasselbe sich in der Schwefelkaliumlösung mit einem zusammenhängenden gut leitenden Häutchen von Schwefelblei überzieht. Durch das Hinzukommen dieses neuen Körpers wird jedoch nichts Erhebliches in der Sache, wie die folgenden Versuche zeigen werden, geändert. Zuerst war zu ermitteln, ob das Schwefelblei auf den damit überzogenen Bleidraht eine elektromotorische Wirkung auszuüben vermöge oder nicht. Zu dem Zwecke wurde ein in der Schwefelkaliumlösung, mit einer glänzenden Haut von Schwefelblei überzogener Bleidraht nach sorgfältiger Abwaschung und Abtrocknung mit einem frisch polirten Bleidraht gleichzeitig in chromsaure Kalilösung eingesenkt. Es erfolgte eine starke Ausweichung der Multiplicatornadel, welche durch ihre Richtung einen vom Schwefelblei in den von diesem überzogenen Bleidraht übergehenden Strom anzeigte. Da dieser Strom dauernd war, und eine bemerkliche *chemische* Action in der Kette nicht stattfand, so kann der fragliche Strom nur aus der Contactwirkung zwischen dem Schwefelblei und dem von demselben überzogenen Bleidrahte hergeleitet werden. Als die Wirksamkeit der Kette nach 24 Stunden beträchtlich geschwächt war, bedurfte es nur eines Abwischens der beiden Drähte mit trocknem Fliefspapier, um jene wieder herzustellen.

Eine galvanische Combination von Platin und Blei in Schwefelkaliumlösung stellt sich nun (abgesehen von dem ersten rasch vorübergehenden Zustande) nach dem so eben Gesagten als eine Combination von Platin und Schwefelblei dar. Da dieses Schwefelblei keine fernere chemische Einwirkung von der Lösung erleidet, und da es, wie Versuche mir gezeigt haben, gegen Platin positiv ist, so haben wir mithin eine Combination, welche

Digitized by Google

der von Platin und Eisen in derselben Flüssigkeit ganz analog ist. In der That zeigt jene auch ein im Wesentlichen ganz ähnliches Verhalten wie diese. Als neben einem in der Lösung stehenden Bleidrahte ein Platindraht eingesenkt wurde, zeigte die etwa 10° betragende Ausweichung der Multiplicatornadel einen vom Platindrahte zum Multiplicator übergehenden (also dem Metallcontact entsprechenden) Strom an, welchem jedoch alsbald der entgegengesetzte mit ungefähr 2° constanter Ablenkung folgte. Auch bei ursprünglich gleichzeitiger Einsenkung beider Metalle in die Lösung entstand zuerst eine, und zwar sehr kräftige Ausweichung der Multiplicatornadel in der dem Metallcontact entsprechenden Richtung. Diese Abweichung von dem Verhalten der Platin-Eisen-Kette [1]) erklärt sich indefs befriedigend aus der bedeutend gröfseren elektromotorischen Differenz zwischen Platin und Blei, verglichen mit der zwischen Platin und Eisen bestehenden.

Sehr sprechend in Beziehung auf das Spiel der im vorliegenden Falle thätigen Contactwirkungen sind die folgenden Versuchsergebnisse. Als zwei mit dem Multiplicator verbundene Bleidrähte *nach* einander in die Fünffach-Schwefelkaliumlösung eingesenkt wurden, entstand ein sehr kräftiger, vom zuerst eingesenkten Drahte zum Multiplicator übergehender (also dem Contacte dieses Drahts mit dem daran gebildeten Ueberzuge von Schwefelblei entsprechender) Strom, welcher jedoch allmälig verschwand. Als darauf, nach einigem Verweilen beider Drähte in der Lösung ohne leitende Verbindung, einer derselben herausgehoben und nach kurzer Zeit wieder eingesenkt wurde, entstand ein momentaner kräftiger, von dem nicht herausgehobenen Drahte zum Multiplicator übergehender Strom; als aber dieser Versuch mit der Abänderung vorgenommen wurde, dafs der herausgehobene

1) Streng genommen ist sie auch nicht einmal vorhanden, oder besteht wenigstens nur in einem Zeitunterschiede. Vergl. die Anm. S. 462.

Digitized by Google

Draht vor seiner Wiedereinsenkung einer scharf trocknenden Ofenwärme ausgesetzt wurde, entstand ein gleich kräftiger momentaner, aber dem vorigen entgegengesetzter, nämlich von dem ausgehobenen Drahte zum Multiplicator übergehender Strom. Die Erklärung dieser bei mehrfacher Wiederholung von mir beobachteten Erscheinungen hat keine Schwierigkeit. Im ersten Falle nämlich konnte, da die gleichen elektromotorischen Wirkungen des an den Ueberzügen der Bleidrähte haftenden Wasserstoffs auf beide durch ihre Entgegensetzung einander aufheben mufsten, nur die positiv erregende Wirkung der Lösung auf den ruhenden Draht den beobachteten Strom erzeugen, da diese Wirkung an dem andern Drahte durch dessen Herausheben aus der Lösung gestört worden war; im zweiten Falle dagegen war der Wasserstoff von dem ausgehobenen Drahte entfernt worden, und nun mufste daher die elektromotorische Wirkung des Wasserstoffs auf den ruhenden Draht, bei ihrem Uebergewicht über die Wirkung der Lösung an sich auf eben diesen Draht, in der Richtung der Bewegung der Multiplicatornadel sichtbar werden. Da es mir erwünscht seyn mufste, diese Erklärung einer entscheidenden Prüfung zu unterwerfen, so habe ich nicht unterlassen mögen, die in Rede stehenden Versuche mit einer concentrirten Lösung von Einfach-Schwefelkalium und mit Bleidrähten, welche bereits mit Ueberzügen von Schwefelblei versehen waren, zu wiederholen; und ich habe die Befriedigung gehabt, die damit erhaltenen Resultate ganz dem nach dem Obigen zu Erwartenden entsprechend zu finden. Ein blofses Ausheben des einen Drahts aus der Lösung nämlich und ein bald darauf folgendes Wiedereinsenken desselben in sie hatte stets die Entstehung eines von eben diesem Drahte zum Multiplicator übergehenden Stromes von mäfsiger Stärke zur Folge, und dieser (der also dem mit der Fünffach-Schwefelkaliumlösung erhaltenen in seiner Richtung entgegengesetzt war) mufste, dem obigen

Digitized by Google

Erklärungsprincipe gemäfs, durch die ungestörte Contactwirkung zwischen der Lösung und dem ruhenden Drahte nothwendig erzeugt werden [1]). Die Entfernung des Wasserstoffs an dem ausgehobenen Drahte durch das vorhin angegebene Mittel konnte jetzt aber keine Umkehrung dieses Stromes, sondern vielmehr nur eine beträchtliche Verstärkung desselben bei gleichbleibender Richtung bewirken, und eben dieses zeigte sich stets auf vollkommen gleiche Weise bei jeder Wiederholung des Versuchs.

Drähte von Eisen und Platin zeigten völlig dasselbe Verhalten, als die mit Schwefelblei überzogenen Bleidrähte, und dieses dient der aufgestellten Erklärung zu

1) Damit dieser Versuch gelinge, ist es nothwendig, dafs die Wiedereinsenkung des ausgehobenen Drahts mit geringer Geschwindigkeit geschehe. Ist die Bewegung zu rasch, so zeigt sich zuerst stets eine der oben angegebenen entgegengesetzte Ausweichung der Multiplicatornadel von einer der Geschwindigkeit der Bewegung anscheinend proportionalen Gröfse, welcher dann die andere, dem Versuche eigentlich zukommende folgt. Jene anomale Ablenkung, welche auch durch ein blofses Auf- und Niederbewegen eines der beiden eingesenkten Drähte hervorgerufen wird, weist auf eine beträchtliche Vergröfserung der negativen Erregung an dem bewegten Drahte durch die Bewegung hin. Sie kann, so viel ich sehe, nur aus einer durch eben diese Bewegung bewirkten fortwährenden Erneuerung der dem bewegten Drahte anliegenden Flüssigkeitsschicht und einer daraus entspringenden vermehrten Wasserstoffentwicklung an eben diesem Drahte hergeleitet werden. In der Fünffach-Schwefelkaliumlösung mufste diese Wirkung der Bewegung sich mit der elektromotorischen Action zwischen dem ruhenden Drahte und der Lösung selbst vermischen, und daher der Beobachtung entgehen. Uebrigens ergiebt sich hieraus, dafs die früher (in m. Schrift S. 198) von mir aufgestellte Ansicht: „dafs durch die Bewegung des einen, von zwei leitend verbundenen gleichartigen Metallstücken innerhalb eines flüssigen Leiters stets ein dem Contact dieses letzteren mit dem ruhenden Metallstücke entsprechender Strom erzeugt werde," zu allgemein aufgefafst war, und dafs diese Aussage auf solche Fälle eingeschränkt werden mufs, wo entweder nur einfache Contactwirkungen vorhanden sind, oder wo, wenn andere Actionen mit im Spiele sind, diese Actionen durch die fragliche Bewegung wenigstens verstärkt werden.

Digitized by Google

einem ferneren unzweideutigen Beweise. Die mit solchen Drähten erhaltenen Wirkungen unterschieden sich von den bei Bleidrähten beobachteten nur durch ihre mindere Stärke, welche aber gerade bei jenen Metallen, wegen der rascheren Entwicklung der überwiegenden elektrischen Erregung derselben durch den Wasserstoff, vorauszusehen war.

Bei den schlagenden Erfolgen aller im Vorigen beschriebenen Versuche habe ich es für überflüssig gehalten, diese Versuche auf alle von Faraday aufgeführten Metalle auszudehnen. Ich kann jedoch nicht unterlassen, darauf wiederholend aufmerksam zu machen, wie unbegreiflich in allen den Fällen, wo durch eine chemische Action ein nichtleitender Körper gebildet und ausgeschieden wird, es erscheinen mufs, dafs die Bildung eben dieses im Moment seiner Entstehung aus dem galvanischen Bogen heraustretenden Körpers die in dem Bogen vorhandene elektrische Bewegung, die derselbe doch nicht einmal fortzupflanzen vermag, sollte erzeugen können. Die chemische Theorie sucht aber überhaupt keine tiefere Begründung, und hat in der That nicht einmal ein allgemeineres Princip aufzuweisen, nach welchem sich in allen Fällen aus dem Charakter und dem Orte der innerhalb eines galvanischen Bogens stattfindenden chemischen Action die Richtung des darin zum Vorschein kommenden elektrischen Stromes vorhersagen liefse. Ein solches Princip kann auch augenfällig aus den bekannten Thatsachen nicht abgeleitet werden; wer dieses versuchen wollte, würde sich in die gröfsten Widersprüche verwickeln.

Wenn nun durch die Bildung eines nichtleitenden Schwefelmetalls an einem in der Schwefelkaliumlösung befindlichen Metalle die elektrische Leitung nicht unterbrochen wird, so mufs, nach dem Vorigen, die Richtung des Stromes von dem Verhältnifs abhängen, in welchem die Intensitäten der vorhandenen verschiedenen Contact-

Digitized by Google

wirkungen zu einander stehen. Hieraus läfst sich nun schon im Voraus vermuthen, dafs mit der Zunahme der elektromotorischen Differenz der Metalle die erregende Wirkung des Wasserstoffs mehr zurücktreten werde, und demgemäfs zeigt dann auch eine Zink-Platin-Kette in der Schwefelkaliumlösung einen dem Metallcontact entsprechenden dauernden Strom, welcher jedoch wegen der entgegenwirkenden elektromotorischen Action des Wasserstoffs am Platin keine grofse Stärke besitzt (ich erhielt eine constante Ablenkung von 20 und einigen Graden). Ebenfalls dem Metallcontact entsprechend sind die Ströme, welche man mit Zink und Kupfer (schwach), Zink und Messing (stärker), Zink und Blei (stärker), Zink und Zinn (schwach, aber ungeachtet des sich bildenden schlechtleitenden Schwefelzinns von längerer Dauer) erhält. Als ich bei diesen Versuchen *nach* dem Zink die anderen Metalle in die Lösung einsenkte, erfolgte bei Messing und Blei zuerst eine der Wirkung des Metallcontacts widersprechende Ablenkung der Multiplicatornadel, welcher dann die entgegengesetzte normale folgte. Dieſs veranlafste mich, das ungleichzeitige Einsenken mit zwei Zinkdrähten zu versuchen. Der Erfolg war ebenfalls stets ein von dem zuerst eingesenkten Drahte zum Multiplicator übergehender Strom. Da dieses jedoch nur in der Fünffach-, nicht in der Einfach-Schwefelkaliumlösung der Fall war, in welcher letzteren die Richtung des Stromes die entgegengesetzte war, so folgt, dafs die fragliche Erscheinung nur aus der positiv erregenden elektrischen Action der erstgenannten Lösung auf das Zink hervorgegangen seyn kann, und dafs demnach diese Action der entgegengesetzten des Wasserstoffs beim Zink, in Folge der hohen Stelle dieses Metalls in der elektrischen Spannungsreihe, überlegen seyn mufs. Dafs aber solche Contactwirkungen, ungeachtet der vorgehenden chemischen Einwirkung der Lösung auf die Zinkoberfläche, überhaupt noch stattfinden

Digitized by Google

können, wird aus der Langsamkeit, mit welcher diese chemische Einwirkung vor sich geht, begreiflich; auch bleibt, wie Faraday bereits erörtert hat, die Zinkoberfläche in der Schwefelkaliumlösung metallisch glänzend, da die Lösung das entstehende Schwefelzink sofort auflöst.

Zum Beschluss dieser das Verhalten der Schwefelkaliumlösung in der galvanischen Kette betreffenden Mittheilung will ich noch die Erscheinungen, welche Kupfer und Silber in derselben wahrnehmen lassen, erläutern. Ein Kupferdraht überzieht sich in der Lösung schnell mit einer lockeren, stellenweise jedoch fester haftenden schwarzen Rinde von Schwefelkupfer. Faraday will dieser keine elektromotorische Wirkung zugestehen. Eine solche findet aber dennoch wirklich statt. Wenn man nämlich einen so überzogenen Kupferdraht behutsam in reinem Wasser abspült, dann vollständig abtrocknen läfst und hierauf gleichzeitig mit einem reinen Kupferdraht in chromsaure Kalilösung einsenkt, so entsteht ein von dem Schwefelkupfer in den davon überzogenen Draht übergehender Strom, ganz dem entsprechend, was nach der Contacttheorie zu erwarten ist. Eine Combination von Kupfer und Eisen in Schwefelkaliumlösung verhält sich daher der Combination von Platin und Eisen ganz analog; das Schwefelkupfer vertritt hier die Stelle des Platins. Dafs jenes keinen zusammenhängenden Ueberzug bildet, hindert die Wirkung durchaus nicht; es bildet ja doch auch ein am Boden eines eine leitende Flüssigkeit enthaltenden Glases liegendes Quecksilbertröpfchen oder anderes Metallstückchen bei seiner Berührung mit einem heterogenen Metalle eine galvanische Kette, deren Strom durch Einsenkung eines zweiten Stückes von dem letzteren Metalle in einen Multiplicator oder sonst beliebig geleitet werden kann. Die elektromotorische Wirkung des Wasserstoffs auf das Schwefelkupfer zeigt sich sehr auffallend, wenn man einen damit überzogenen Kupferdraht mit einem reinen in säuerliches, alkalisches oder

Digitized by Google

salziges Wasser eintaucht; in allen diesen Fällen entstehen Ströme, welche vom Schwefelkupfer in die Flüssigkeit übergehen. Es ergiebt sich hieraus, dafs das Schwefelkupfer in solchen Flüssigkeiten (aber *nicht* in der chromsauren Kalilösung) eine Wasserzersetzung veranlafst, und so den Wasserstoff, dessen überwiegender elektromotorischer Wirkung es ausgesetzt ist, sich selbst erst schafft. Dafs diese Deutung der Erscheinung die richtige ist, folgt daraus, dafs auch in den genannten Flüssigkeiten nur normale (dem Contact des Schwefelkupfers mit dem Kupfer entsprechende) Ströme beobachtet werden, wenn man den reinen und den mit der Rinde von Schwefelkupfer überzogenen Kupferdraht mit einem Terpenthinüberzuge versieht, und dann beide gleichzeitig in jene Flüssigkeiten einsenkt.

Was nun endlich die Combination von Kupfer und Platin in Schwefelkaliumlösung betrifft, so fungirt dabei das sich bildende Schwefelkupfer als ein negativeres Metall, und verhält sich daher zum Platin wie das Platin in der Platin-Eisen-Kette zum Eisen. Dem gemäfs geht der Strom von Schwefelkupfer in die Flüssigkeit, so dafs derselbe in diesem Falle dem Contact des Platins mit dem Kupfer entspricht, obwohl er nicht durch diesen bedingt, sondern nur unterstützt wird, welches letztere aber bewirkt, dafs der Strom in diesem Falle fortwährend eine gröfsere Stärke behält.

Das Verhalten des Silbers stimmt mit dem des Kupfers so genau überein, dafs darüber nichts weiter hinzuzufügen ist. Ich bemerke nur, dafs das Silber sich in der Schwefelkaliumlösung mit einer nicht so lockeren, sondern zusammenhängenden Haut von Schwefelsilber überzieht, welcher jedoch keineswegs (bei ihrer geringen Dicke) ein auch für schwächere galvanische Ströme hinreichendes Leitvermögen abgesprochen werden kann.

(Fortsetzung folgt.)

Digitized by Google

VI. *Einige Bemerkungen über die chemische Wirkung des Lichts; vom Dr. Ascherson.*

In dem *London etc. Philosophical Magazine* vom September 1841 befindet sich eine Arbeit vom Prof. Draper in New-York »über einige Analogieen zwischen den Erscheinungen der chemisch wirkenden Strahlen und der strahlenden Wärme.« Die in derselben aufgestellten Sätze: 1) die Lichtstrahlen wirken nur dadurch chemisch, dafs sie von den lichtempfindlichen Körpern absorbirt werden; 2) wie bei den Wärmestrahlen, ist die Quantität der reflectirten chemischen Strahlen ein Complement von der absorbirten Quantität, forderten ihrer Wichtigkeit wegen zu einer experimentellen Prüfung auf. Hierbei hat sich ergeben, dafs die Draper'schen Versuche, in so weit sie diese beiden Sätze betreffen, nicht mit der nöthigen Schärfe angestellt sind, und, nur in etwas modificirt, gerade das Gegentheil beweisen. Draper geht von der Daguerre'schen Ansicht aus, dafs die goldgelbe Nüance einer jodirten Silberplatte die übrigen an Empfindlichkeit bei weitem übertreffe. Er glaubt ferner gefunden zu haben, dafs die Empfindlichkeit abnimmt, je mehr die Farbe sich dem violetten Ende des Spectrums nähert, so dafs die verschiedenen Farben um so weniger chemisches Licht absorbiren, je mehr sie davon reflectiren; woraus denn folgt, dafs die gelbe Jodschicht eben deswegen die empfindlichste (gleichsam absolut empfindlich) ist, weil sie alles chemisch wirkende Licht verschluckt und nur das chemisch indifferente zurückwirft.

Um diese vollständige Absorption nachzuweisen, jodirte Hr. D. eine Silberplatte goldgelb, und stellte sie am Fenster auf, so dafs sie das Tageslicht auf die Linse einer dunkeln Kammer reflectirte, in deren Brennpunkt

Digitized by Google

sich eine andere eben so jodirte Platte befand. So liefs er alles stehen, bis die erste Platte vom Lichte gebräunt erschien. Obgleich sie nun auf dem matten Glase der dunklen Kammer ein sehr glänzendes Bild gegeben hatte, so zeigte sich doch keine Spur davon auf der mit Quecksilber behandelten zweiten Platte. Die von ihr reflectirten Lichtstrahlen hatten folglich die Eigenschaft das Jodsilber zu verändern (nach D's Meinung) vollständig verloren. Meine Versuche fielen anders aus. So wurde z. B. die eine Hälfte einer polirten Silberplatte über ein flaches Porcellangefäfs mit verdünnter Jodtinktur gehalten, bis ein schön goldgelber kreisförmiger Fleck entstand, und die andere Hälfte, um zu sehen, ob nicht die verminderte Wirkung blofs von der Farbe abhängig sey, mit einem Glase von möglichst gleicher gelber Färbung bedeckt. Dann wurde die Platte wie in dem D'schen Versuche angewendet. Die in der Camera obscura befindliche Platte war, um sie empfindlicher zu machen, mit Chlorjod behandelt worden, wodurch es möglich wurde die Kammer zu schliefsen, ehe die äufsere Platte eine sichtbare Veränderung erlitten hatte, und dennoch eine hinreichende Wirkung zu erlangen. So stellte sich dann auch nach wenigen Minuten das Bild der Platte an den frei gebliebenen Stellen in schwarzblauer Farbe dar, d. h. es hatte schon zu viel Licht erhalten. Die jodirte Stelle dagegen und die mit dem Glase bedeckte, waren in völlig gleicher, blafsgrauer Farbe abgebildet, und unterscheiden sich sehr merklich von dem Schatten, den die Platte auf die Fensterbrüstung geworfen hatte, der auf dem Bilde viel dunkler erschien. Die chemischen Lichtstrahlen waren folglich keinesweges von der jodirten Platte vollständig absorbirt worden.

Um den zweiten Satz zu beweisen, jodirte Hr. Draper eine Platte so, dafs fünf verschiedene Streifen gebildet wurden, von denen der erste ohne Jodirung blieb, während die Jodirung des zweiten eine goldgelbe, des drit-

Digitized by Google

dritten eine rothe, des vierten eine blaue und des fünften eine graublaue (»*lavender*«) Färbung zeigte. Er stellte sie am Fenster auf und bildete sie vermittelst des Daguerre'schen Verfahrens auf einer gleichförmig gelb jodirten Platte ab. Die der freien Metallplatte entsprechende Stelle war, wie zu erwarten, am deutlichsten ausgedrückt, dann folgte der graue Streifen, dann der blaue; der rothe war nur schwach, der gelbe gar nicht wahrzunehmen. Die dem freien Tageslicht exponirt gewesene äufsere Platte wurde ebenfalls mit Quecksilber behandelt, und hier zeigte sich die entgegengesetzte Reihefolge der Farben. Der gröfste Lichteffect war im gelben Streifen bemerkbar, dann folgte roth, blau, dann, sehr schwach, blaugrau, und ohne Lichtwirkung das bloſse Metall. Die erste Hälfte des Versuches ist vollkommen richtig; ich habe sie — schon vorher überzeugt — nur einmal wiederholt und vollkommen bestätigt gefunden. Dagegen beruht die zweite Hälfte auf einer Täuschung. Allerdings nehmen, wenn man eine mehrfarbig jodirte Platte dem Lichte so lange aussetzt, als erforderlich ist, um sie daguerrotypisch abzubilden, alle Nuancen, mit Ausnahme der gelben, im Quecksilber eine dunkle Färbung an. Allein dieſs ist nicht, wie Hr. Draper meint, ein Beweis einer zu *geringen*, sondern vielmehr einer zu *gro-ſsen* Empfindlichkeit gegen das Licht. Um dieſs aber zu erkennen, muſs man viel vorsichtiger, mit viel schwächerem Lichte operiren, als Hr. D. gethan. Von den zahlreichen Versuchen, die ich angestellt habe, um die relative Empfindlichkeit der verschiedenen Jodschichten zu ermitteln, will ich nur folgenden hervorheben, der eine annähernde quantitative Bestimmung giebt. Von einer wohl polirten Silberplatte wurde (mittelst Chlor-Jod) die eine Hälfte, I, violett, die andere, II, goldgelb jodirt.

Digitized by Google

I.	II.
A	*a*
B	*b*
C	*c*
D	*d*

Die so vorbereitete Platte wurde bei sehr schwacher Beleuchtung (bei Regenwetter, kurz nach Sonnenaufgang) am Fenster dem Tageslichte so ausgesetzt, dafs es auf *Aa* 10″, auf *Bb* 20″, auf *Cc* 30″ und auf *Dd* 40″ einwirkte. Auf der mit Quecksilber behandelten und entjodeten Platte zeigten *A*, *B*, *C* und *D* nicht starke, aber schon bei *A* unverkennbare, und von da bis *D* allmälig steigende Spuren der stattgefundenen Lichtwirkung. Bei *a* und *b* war die Platte rein schwarz, *c* und *d* zeigten einige Spuren, aber selbst *d* noch viel schwächer als *A*. Es war folglich die goldgelbe Jodschicht in 40″ noch weniger (etwa um die Hälfte) afficirt worden, als die violette in 10″.

Das Verfahren des Hrn. Draper, um die Empfindlichkeit der verschiedenen Jodschichten zu ermitteln, ist, in sofern er mehrere Schichten auf derselben Platte gleichzeitig demselben Lichte aussetzte, sehr zweckmäfsig, weil successiv angestellte Versuche, aus Gründen, die hier zu entwickeln zu weit führen würden, nie ein scharfes und sicheres Resultat geben können.

Allein unzweckmäfsig ist es, sich des freien Tageslichtes zu bedienen, weil, wie sich aus dem eben beschriebenen Versuche errathen läfst, bei heller Beleuchtung die Einwirkung desselben schon in zehn bis funfzehn Secunden oft zu energisch wird. Ich habe mich dagegen mit Vortheil der dunkeln Kammer bedient, und auf einer zwei- oder dreifarbig jodirten Platte das Bild

Digitized by Google

eines möglichst gleichmäfsig gefärbten und beleuchteten Gegenstandes, z. B. eines grofsen Gebäudes, auf die gewöhnliche Weise dargestellt. Die Resultate waren fast immer unzweifelhaft, besonders wenn es sich um Nuancen handelte, die nicht unmittelbar neben einander liegen. Ich fand auf diese Weise, dafs die jodirte Platte, die bekanntlich successiv folgende Färbungen annimmt: blafsgelb, goldgelb, rothgelb, roth, violett, blau, blaugrau und silbergrau, worauf sie wieder fast farblos wird, im Allgemeinen mit der zunehmenden Dicke der Jodschicht sich immer empfindlicher zeigt. Das Maximum der Empfindlichkeit liegt ungefähr auf der Gränze zwischen Violett und Blau. Von da an nimmt sie wieder etwas ab, jedoch bei weitem weniger als sie zugenommen hat, so dafs z. B. die farblose jodirte Platte die goldgelbe an Empfindlichkeit noch bei Weitem übertrifft. Auffallend grofs ist der Abstand, wie schon angedeutet, zwischen Goldgelb und Violett. Operirt man mit einer Platte, die in diesen beiden Farben jodirt ist, so erhält man entweder auf der gelben Seite keine Spur eines Bildes, auf der violetten dagegen ein ziemlich deutliches, oder ein zur Hälfte schwaches, zur Hälfte sehr starkes Bild. Bei greller Beleuchtung ist zuweilen auf der gelben Seite ein unvollendetes, auf der violetten dagegen ein zu starkes, geschwärztes, wahrzunehmen. Dieses Resultat ist constant, gleichviel ob man mit blofsem Jod oder mit Chlorjod operirt; nur wenn man so viel Licht einwirken läfst, dafs auch das Bild der gelben Hälfte geschwärzt (isolirt) wird, kann es zweifelhaft erscheinen. Die Versuche mit den Farben der zweiten Ordnung führten zu keinen sicheren Ergebnissen. Sie verändern besonders vom Rothen an die Platten dergestalt, dafs sie nicht ganz mehr entfernt werden können, und geben gewöhnlich trübe, undeutliche Bilder mit verwaschenen Umrissen. Auch hier scheint sich die Empfindlichkeit vom Blafsgelben an bis zum Rothen zu steigern, doch ist diefs Alles

Digitized by Google

ziemlich schwankend. Darin stimmen aber alle meine Versuche überein, dafs die beiden gelben Nuancen der zweiten Ordnung die gleichnamigen der ersten Ordnung an Empfindlichkeit übertreffen, und dafs namentlich das zweite Goldgelb nur um ein Geringes weniger empfindlich ist, als das erste Violett. Wenn durch diese Versuche erwiesen ist, dafs es zur Beurtheilung der Empfindlichkeit einer Jodschicht auf die Farbe allein gar nicht ankommt, und dafs gerade diejenigen Nuancen der Jodschichten, welche die Einwirkung des Lichtes in einem bei weitem höheren Grade erfahren als andere, dieselben sind, welche auch viel energischer durch Reflexion fortleiten, so dürfte die auf die Idee einer Absorption des chemischen Lichtes gegründete Analogie mit der strahlenden Wärme wohl abzulehnen seyn.

VII. *Krystallgestalt und optisches Verhalten des Eises bei langsamer Schmelzung;* *von E. Schmid.*

Privatdocent bei der Universität zu Jena.

Die Angaben, die wir von der Krystallgestalt des Eises besitzen, sind noch so unvollständig und schwankend, dafs man selbst über das System, zu welchem dieselbe gehört, Zweifel aufwerfen kann. Die hier beschriebenen Beobachtungen werden deshalb nicht ohne Interesse seyn.

Im vorletzten Winter war die Saale stark zugefroren, und blieb mit Eis bedeckt bis zur Mitte des Januar. Da erhöhte sich aber die Temperatur so plötzlich, dafs die Eisdecke der Saale oberhalb und unterhalb Jena auf eine bedeutende Strecke fast zu gleicher Zeit brach, sich an mehreren Orten stemmte, und dadurch eine Ueber-

Digitized by Google

schwemmung der niedrigen Thalgründe verursachte. Nachdem sich das Wasser beim Eisgange (am 17. Jan.) verlaufen hatte, blieben grofse Eisschollen in wahrhaft unzählbarer Menge auf dem früher überschwemmten Lande zurück, und erhielten sich, da das Temperatur-Maximum schon am 20. Januar unter 0° sank, bis zum März hin. Erst vom 12. Februar an war das Maximum der Temperatur beständig über 0°; dabei schritt das Abschmelzen des Eises nur sehr langsam vorwärts, sein mechanisches Gefüge veränderte sich aber auf eigenthümliche Weise. Zuerst waren nämlich auf der der Sonne zugekehrten Oberfläche der Schollen Risse bemerkbar, die sich von dem Rande netzförmig über die ganze Oberfläche ausbreiteten, und sich auch in das Innere fortsetzten. In diese Zeichnungen liefs sich anfangs nicht die geringste Regelmäfsigkeit bringen; die einzelnen Maschen waren sehr verschieden weit, und theilten sich mit der Zeit häufig in mehrere kleinere ab. Allein bei vorschreitender Schmelzung erweiterten sich die Sprünge zu tiefen Furchen, welche mehr oder weniger regelmäfsige Eismassen einschlossen. Die Furchen setzten senkrecht gegen die Oberfläche in das Innere fort, und verwandelten die Eisschollen in Aggregate langer, dünner, rhombischer Säulen, die am Rande alsbald auseinander zu fallen begannen. Diese Säulen waren von rauhen Flächen begränzt, und zwar war die kleinere, ursprünglich an der Oberfläche der Schollen befindliche Fläche parallel einer der Seiten stark und tief geradlinig gestreift, die Seitenflächen hatten ein krummlinig gerieftes, runzliches Aussehen, ihre gegenseitige Neigung war 105° bis 115° und 75° bis 65°. Eine genaue Messung war bei der gekrümmten und rauhen Beschaffenheit der Flächen nicht möglich. Quer hindurch (d. h. parallel mit der urspünglichen Oberfläche der Eisschollen) brachen die Säulen glattmuschlig; parallel mit den Seitenflächen fanden sich Spuren einer schon durch die Streifung der Endfläche ange-

Digitized by Google

deuteten Spaltbarkeit. So weit also tragen die durch Zerklüftung entstandenen Eisgestalten einen rhombischen Charakter, und man wird nicht wenig überrascht durch ihre unzweifelhaft einaxige Doppelbrechung, welche die Annahme einer rhomboëdrischen Krystallreihe rechtfertigt, und uns nöthigt, den stumpferen Kantenwinkel der Säule für den Polkantenwinkel eines Rhomboëders anzusehen. Schabt man nämlich die Seitenflächen hinlänglich dicker Säulen glatt, und bringt die Säulen so in ein Polarisationsinstrument, dafs die stumpfere Säulenkante nur etwas schief, beinahe rechtwinklig gegen die Richtung der polarisirten Strahlen zu stehen kommt, und zugleich dem Auge zugewendet ist; so erblickt man bei linearer Analyse die bekannten concentrischen Ringe mit rechtwinklichen Kreuzarmen. Die Ringe sind aber sehr ausgedehnt; man übersieht sie gewöhnlich blofs theilweise; nur bei einer $\frac{7}{8}$" dicken Säule kamen mehrere Ringe in's Gesichtsfeld, jedoch war der Raum innerhalb des ersten Ringes noch so grofs, dafs, dem Augenmaafse nach, das ganze Ringsystem, welches ein höchstens $\frac{1}{8}$" dickes, senkrecht gegen die optische Axe geschnittenes Kalkspathblättchen zeigte, hineinpafste. Diefs kann zur Vergleichung dienen, wenn auch nur zu einer annähernden; denn die angegebenen Maafse machen keinen Anspruch auf besondere Genauigkeit; dazu waren schon die geglätteten Flächen nicht hinreichend eben und parallel, auch müfsten die Beobachtungen im Freien angestellt werden. Gab man der Eissäule eine solche Stellung, dafs die geglättete Fläche so ziemlich senkrecht von den polarisirten Strahlen durchschnitten wurde, so erschienen, wie es die Theorie erfordert, breite farbige Streifen; wegen der grofsen Ausdehnung des Gesichtfseldes liefen sie mit einander nicht vollkommen parallel, sondern waren in der Mitte flach nach aufsen gebogen, bildeten also einen garbenförmigen Büschel. Gingen nämlich im ersten Falle

Digitized by Google

die polarisirten Strahlen parallel mit der rhomboëdrischen oder optischen Axe durch den Krystall, so machten sie im zweiten Falle bei ihrem Durchgange mit derselben einen Winkel von 45°. Die Erscheinungen im zweiten Falle können übrigens nur bei einer sehr schwach doppeltbrechenden Kraft zum Vorschein kommen. Wurde im ersten Falle noch ein circular polarisirendes Glimmerblättchen in den Weg der polarisirten Strahlen gebracht, so verschoben sich die Ringe in entgegengesetzter Weise, als dieſs bei der Figur des Kalkspathblättchens stattfand. Die Doppelbrechung des Eises muſs deſshalb eine positive seyn.

Die Stellung der eben näher beschriebenen Säulen neigte sich übrigens mitunter auch ein wenig gegen die Oberfläche des Eises, indem mehrere Säulen radial convergirende Büschel bildeten. Nur in sehr wenigen Fällen konnte man auſser den angegebenen noch andere Zerspaltungen wahrnehmen, deren Richtung ich aber, wegen Unvollkommenheit der beobachteten Exemplare, nicht auf die andere zu beziehen vermag. Hatten sich Eisplatten successiv aus mehreren Schichten gebildet, so setzten die Säulen an der Gränzfläche der Schichten ab. Endlich schmolz manches Eis gar nicht unter den beschriebenen Phänomenen. Einzelne Stücke wurden nach und nach trübe, und rundeten sich ab; sie bekamen im Innern zuerst kleine Bläschen, von denen dann fadenförmige Höhlungen ausgingen.

Faſst man alle diese Thatsachen zusammen, so läſst sich zuerst die Frage aufwerfen, ob die stängliche Struktur des Eises der ursprünglichen Anordnung der Eiskrystalle beim Gefrieren entspricht, oder sich erst bei langsamen Abschmelzen erzeugt [1]).

Dann läſst es sich durchaus nicht mit den Symmetrie-Gesetzen rhomboëdrischen Gestalten vereinigen, daſs

1) Der Vollständigkeit wegen will ich noch die aus dem Journal der Groſsherzoglichen Sternwarte allhier entlehnten Minima und Maxima

Digitized by Google

von den Flächenpaaren des Rhomboëders blofs zwei vorkommen, und dem dritten Paare nicht einmal eine einigermafsen deutliche Spaltbarkeit entspricht.

der Temperatur von der Zeit des Eisganges bis zur Zeit meiner Beobachtungen annehmen:

	Minim.	Maxim.		Minim.	Maxim.
17. Jan.	1°,2 R.	8°,2 R.	3. Fbr.	— 18°,4 R.	— 9°,2 R.
18. -	6 ,1	7 ,3	4. -	— 11 ,0	— 9 ,3
19. -	— 0 ,1	1 ,2	5. -	— 18 ,4	— 12 ,2
20. -	— 1 ,5	— 1 ,0	6. -	— 16 ,4	— 8 ,3
21. -	— 4 ,4	— 2 ,5	7. -	— 17 ,9	— 9 ,4
22. -	— 6 ,5	— 0 ,7	8. -	— 16 ,2	— 7 ,8
23. -	— 5 ,0	0 ,2	9. -	— 7 ,8	— 4 ,4
24. -	— 3 ,0	0 ,3	10. -	— 9 ,6	— 7 ,9
25. -	— 3 ,9	— 0 ,4	11. -	— 13 ,6	— 4 ,2
26. -	— 3 ,3	0 ,8	12. -	— 9 ,8	1 ,6
27. -	— 1 ,2	3 ,4	13. -	— 1 ,2	4 ,3
28. -	0 ,3	2 ,2	14. -	— 1 ,3	4 ,3
29. -	— 0 ,8	0 ,8	15. -	— 1 ,1	2 ,8
30. -	— 2 ,7	— 1 ,0	16. -	— 5 ,4	3 ,0
31. -	— 6 ,1	— 3 ,7	17. -	— 1 ,5	5 ,1
1. Fbr.	— 6 ,7	— 4 ,1	18. -	— 3 ,1	4 ,6
2. -	— 17 ,3	— 7 ,0	19. -	— 0 ,1	5 ,4.

Digitized by Google

VIII. *Ueber die Elektricität bei der Verfertigung des sogenannten Maschinenpapiers; von Dr. Hankel.*

Es ist allerdings ein sehr bekannter Versuch, dafs Papier, welches erwärmt und dann auf einem Tische mit einer Bürste oder mit Gummi gerieben worden ist, eine ziemlich starke Elektricität annimmt [1]); .defsungeachtet glaube ich, dafs folgende kurze Notiz über das Auftreten einer sehr starken *negativen* Elektricität bei Anferti-

1) Vergl. Gilb. Ann. Bd. LXXV S. 197. — Ich erlaube mir hiebei zu bemerken, dafs auch die Elektricitätserregung bei der Fabrication des Maschinenpapiers keine neue Erscheinung ist. Vermuthlich wird es wenig Besitzer solcher Papierfabriken geben, die sie nicht beobachtet hätten, da sie beim Zusammenlegen des Papiers sogar als ein Uebelstand auftritt. Indefs ist diese Erscheinung bisher noch nicht in den Annalen zur Sprache gebracht worden, auch wird ihrer, so viel ich finden kann, nicht in den Lehrbüchern gedacht, und somit mag sie denn auch manchen Lesern dieser Zeitschrift unbekannt geblieben seyn. — Beiläufig gesagt, ist eine ähnliche von hellen Funken begleitete Elektricitäts-Erregung vor vielen Jahren in Herrn Macintosh's Fabrik zu Glasgow beim schnellen Auseinanderreifsen der bekannten, durch eine Auflösung von Kautschuck in Steinkohlenöl zusammengeleimten wasserdichten Zeuge beobachtet (*Edinb. phil. Journ. Vol. X p.* 185), neuerlich auch, von Hrn. Marsh in Woolwich, beim Mahlen von frisch geröstetem Kaffe in einer eisernen Kaffemühle zwischen dieser und der darunter, 0,1 Zoll entfernt, gestellten zinnernen Kanne (*Annals of Electricity, Vol. VIII p.* 124). Endlich hat man auch vor Kurzem in einer Baumwollenspinnerei an einem breiten endlosen Bande, das über zwei Trommeln von fast drei Fufs im Durchmesser, die sich 72 Mal in einer Minute umdrehten, horizontal hinwegging, sehr starke elektrische Anziehungen wahrgenommen. Baumwollenfasern wurden in zwei bis drei Fufs Entfernung angezogen, und noch vier Fufs darunter die Haare der Arbeiter aufgerichtet (*Ibid. Vol. V p.* 397). *P.*

Digitized by Google

gung des sogenannten Maschinenpapiers nicht ohne Interesse seyn wird. Es wurde mir diese Erscheinung durch den Papierfabrikanten Hrn. Keferstein in Kröllwitz bei Halle mitgetheilt, und ich hatte dann selbst Gelegenheit dieselbe zu beobachten.

Nachdem aus dem Gangzeuge das Wasser zum Theil durch die Drahtform, die wie ein endloses Tuch über zwei Walzen geht, durchgeflossen, dann aber besonders noch durch eine Druckwalze nahe am Ende der Drahtform ausgepreſst ist, so geht das hiedurch entstandene Papier, das zwar noch feucht ist, aber doch schon einige Festigkeit erlangt hat, hinüber zu den mit Dampf geheizten Walzen, und wird hier über die ersten drei derselben mit Hülfe eines Frieses geleitet; über die vierte aber geht es ohne Begleitung des Frieses. Nachdem es zuletzt noch zwischen Preſswalzen hindurch gegangen ist, wird das gebildete, sehr breite Papierband durch scheibenförmige scharfe Schneiden, welche in einer Walze sitzen, in drei schmale Bänder von der Breite eines gewöhnlichen Papierbogens zerschnitten, und dann auf den Haspel aufgewickelt. So lange das Papier nun noch von dem Fries begleitet wird, zeigt sich keine Elektricität; sie tritt erst ein, nachdem dasselbe die letzte Dampfwalze oder vielmehr die letzten Preſswalzen verlassen hat. Daſs die Erhitzung der letzten Dampfwalze von beträchtlichem Einfluſs ist, ergiebt sich aus den Versuchen, daſs die Elektricität um so stärker hervortritt, je mehr die letzte Dampfwalze erhitzt wird. Sie ist so stark, daſs häufig von dem Papier nach den letzten Glättwalzen, einer kupfernen Leitungswalze, und der Walze der Schneiden sehr laute Funken überspringen. Nähert man den Finger dem Papier, so fährt aus demselben ein Strahlenbüschel gegen das Papier hin. Eine Leidner Flasche läſst sich mit Leichtigkeit laden. Die Elektricität des Papiers erhält sich ziemlich lange. Sind nur wenige Umwindungen auf dem Haspel, so ist die Elektricität nur

Digitized by Google

schwach, nimmt aber mit der Anzahl der Umwindungen bedeutend an Stärke zu. Wird das Papier von dem Haspel abgeschnitten, und schlägt man die langen Papierbänder aus einander, so fahren sehr starke blitzende Funken dazwischen hin. Es entsteht diese Elektricität offenbar nur durch die Erwärmung des Papieres und des Zusammenpressens desselben mittelst der Walzen. Eine Reibung kann nicht stattfinden, weil die Umfangsgeschwindigkeiten sämmtlicher Walzen einander genau gleich gemacht sind. Die Verdampfung des Wassers trägt wohl nichts zu dieser am Ende der Maschine auftretenden Elektricität bei, da gerade an den Stellen, wo die Verdampfung am stärksten ist, sich keine Elektricität zeigt, und das feuchte Papier als guter Leiter die dadurch entstandene sogleich an die metallenen Walzen abgiebt.

IX. *Einzelne Beobachtung über den Zusammenhang der Form mit den Bestandtheilen einer Verbindung; von Dr. Hankel.*

Verschiedene Bestandtheile bedingen im Allgemeinen eine verschiedene Krystallgestalt; es mufs folglich jedem einzelnen derselben ein bestimmter Einflufs auf die Bildung der Krystallform der Verbindung beigemessen werden. Ich habe mich wiederholt bemüht, aus den bis jetzt bekannten Krystallen die bildende Kraft (wenn ich es so nennen darf) der einzelnen Bestandtheile derselben kennen zu lernen, und ein Gesetz über den Zusammenhang der Form mit den Bestandtheilen aufzustellen. Es ist mir aber bis jetzt nicht gelungen, weil ich keinen einzigen Fall auffinden konnte, wo eine Reihe zusammenhängender Körper ihrer Krystallgestalt nach bekannt war. Dabei habe ich indefs einen einfachen Fall ange-

Digitized by Google

troffen, welcher der Beachtung gewifs nicht unwerth ist, und das Obengesagte streng bestätigt.

Das *Eisen* krystallisirt in *Würfeln* und *Octaëdern*, das *Eisenoxyd*, $\dot{\dot{F}}e$, in *Rhomboëdern;* der Polkantenwinkel beträgt bei dem primitiven zwischen 85° 58′ bis 86° 10′; der Polkantenwinkel des nächst stumpferen ist 115° 7′. Indem also 2 Atome Eisen sich mit 3 Atomen Sauerstoff verbinden, geht die Form des Würfels über in ein Rhomboëder von angegebenen Winkeln.

Das *Arsenik* krystallisirt in *Rhomboëdern*; der Polkantenwinkel des primitiven beträgt 114° 26′, und der des nächst spitzeren, welches ebenfalls beobachtet worden ist, 85° 26′. Verwandelt sich das Arsenik in *arsenige Säure*, $\dot{\dot{A}}s$, indem 2 Atome Arsenik sich mit 3 Atomen Sauerstoff verbinden, so entsteht (gewöhnlich) *ein Octaëder* (oder wenn die Anordnung der Theilchen anders erfolgt, ein prismatischer Krystall).

Die Krystalle des *Eisens* und der *arsenichten Säure* sind also gleich, und die Krystalle des *Eisenoxyds* und des *Arseniks* sind es ebenfalls [1]). Es zeigt sich hier also das merkwürdige Gesetz, dafs 3 Atome Sauerstoff bei ihrer Verbindung mit 2 Atomen *Eisen* und *Arsenik*, oder Trennung von denselben, dieselben Aenderungen der Form, nur in umgekehrter Folge, hervorrufen; die tesserale Gestalt des Eisens geht über in die rhomboëdrische des Oxydes; die gleiche rhomboëdrische des Arseniks geht zurück in die tesserale der arsenigen Säure. — Es scheint also die formbildende Kraft des Sauerstoffs eine constante Gröfse zu seyn.

Diefs ist der einfachste Fall, in welchem sich der Zusammenhang zwischen Form und Bestandtheilen unmittelbar nachweisen läfst, weil zwei einfache verschieden

1) Der Unterschied der Winkel bei Krystallen eines und desselben Minerales, oder gar bei isomorphen Körpern, beträgt häufig mehr als der Unterschied zwischen den Winkeln des Eisenoxyds und des Arseniks, der noch nicht 1° beträgt.

Digitized by Google

krystallisirende Stoffe sich mit einer gleichen Anzahl von Sauerstoffatomen verbinden. Vielleicht dafs es mir gelingt, auf indirectem Wege auch für manche der übrigen Körper ein Gleiches nachzuweisen, und diese bildenden Kräfte noch näher zu bestimmen.

X. *Die Lithofellinsäure (Bezoarsäure) als Hauptbestandtheil der orientalischen Bezoare; von Dr. Hankel.*

Im vorigen Jahre wurde von Göbel (Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXIX S. 237) und Wöhler (ebendas. Bd. XXXXI S. 150 und Poggendorff's Ann. Bd. LIV S. 255) die Lithofellinsäure in unbekannten thierischen Concretionen gefunden. Göbel, der die untersuchte Concretion an dem angeführten Orte abgebildet hat, hält sie für einen Gallenstein; Wöhler stimmt ihm darin bei, und hält die von ihm untersuchte, wegen ihrer Gröfse (sie wog 40 Grammen), für den Gallenstein eines gröfseren ausländischen Thieres. Er fügt hinzu: »Es ist möglich, dafs diese Concretion als ein sogenannter Bezoar betrachtet und aufbewahrt worden ist.«

Dieser letzte Zusatz brachte mich darauf, zwei wirkliche orientalische Bezoare zu untersuchen, welche sich in der Naturaliensammlung des hiesigen Waisenhauses fanden, und mir von dem Hrn. Director Niemeyer bereitwilligst zu meiner Untersuchung überlassen wurden. Der gröfsere wog 8,375 Grm., der kleinere 4,907; das spec. Gewicht war 1,092, bei dem kleineren etwas geringer; man sah deutlich, dafs sie früher gröfser gewesen waren. Beide bestanden aus einer grofsen Anzahl dünner Schichten, deren äufsere sich leichter trennen liefsen als die inneren, welche etwas fester mit ein-

Digitized by Google

ander zusammenhingen. Ihre Form war eyförmig; ihre Farbe aufsen (wahrscheinlich durch den Einflufs des Lichtes) gelblichgrün, nach innen zu aber ging die Farbe immer mehr in's Grünbraune über. Beim Zersprengen durch den Druck eines scharfen Messers zeigte sich inwendig ein leerer Raum, der ein Ellipsoid bildete, und dessen Wände, vielleicht $\frac{1}{6}$ Linie dick, braun gefärbt waren. In dieser Höhlung fand sich in beiden Concretionen, lose inliegend, eine Frucht, deren Umfang dem Umfang der Höhlung entsprach. Die Frucht in beiden war ungefähr 4 Linien lang und etwas über 1 Linie dick; ihre Farbe war schwarz; sie zerbrach sehr leicht, zeigte sich im Innern hohl und enthielt den Embryo, an dem man man deutlich alle Theile unterscheiden konnte. Es schien anfangs wahrscheinlich, dafs sie der Kern einer Steinfrucht sey, welcher im unreifen Zustande von dem Thiere gefressen wurde, und dafs das noch nicht hinlänglich ausgebildete Innere desselben zusammengeschrumpft sey. Es zeigte aber die Frucht noch ringsum einen Absatz oder vielmehr einen abgesetzten Rand, wie er bei unseren Pflaumen sich nur auf einer Seite findet. Hr. Prof. von Schlechtendahl hält sie defshalb für den Samen einer Leguminose und vielleicht einer Akazie, wofür der gerade Embryo und der abgesetzte Rand sprechen; das Albumen müfste dann aufgelöst und entfernt worden seyn.

Göbel und Wöhler fanden in den von ihnen untersuchten Concretionen ebenfalls einen Kern, der aber keine Frucht war, sondern aus einer braunen Substanz bestand. Ich glaube indefs nicht, dafs jene Concretionen etwas anderes gewesen sind, als diese orientalischen Bezoare, da, nach Fourcroy und Vauquelin, diese nicht immer, obwohl meistens, eine Frucht als Kern haben. Die Untersuchung meiner beiden Bezoare ergab, dafs sie fast vollständig aus der von Göbel entdeckten *Lithofellinsäure* bestanden; sie verhielten sich ganz so,

Digitized by Google

wie es Göbel und Wöhler von den übrigen angeben, so dafs ich die in dieser Beziehung angestellten Versuche übergehen kann, da sie nichts Neues darbieten. Die erhaltene Säure zeigte auch die von Wöhler entdeckte merkwürdige Differenz des Schmelzpunktes im krystallinischen und amorphen Zustande. Während die Concretion selbst einen starken Moschusgeruch besitzt, der besonders stark beim Auflösen in Kali hervortritt, ist die Säure im reinen Zustande vollkommen geruchlos.

Dafs die von mir untersuchten orientalischen Bezoare nicht als eine besonders seltene Art zu betrachten sind, sondern dafs sie stets aus der obigen Säure bestehen, geht aus dem folgenden Auszuge von Fourcroy und Vauquelin über die Bezoare hervor, welche in Gehlen's N. allgem. Journ. d. Chem. Bd. III S. 57, steht [1]). Es heifst dort: »Wir unterscheiden unter dem Namen harzige Eingeweide-Bezoare (No. 5) eine Art von Eingeweide-Bezoaren, welche schmelzbar und verbrennlich ist, und aus glatten, sanft anzufühlenden, sehr polirten bruchigen Schichten besteht, ganz oder zum Theil flüchtig ist, und sich in Alkohol auflöst; die nicht oder nur zum Theil vor der Galle herrührt, die offenbar von aufsen zu kommen scheint. Hieher gehören die orientalischen Bezoare. — Die Zerlegung einer grofsen Anzahl derselben hat uns zur Unterscheidung zweier Abänderungen bestimmt. Die erste ist blafsgrün, und besitzt einen schwach bitteren Geschmack; sie ist in der Hitze fast ganz flüchtig, und giebt ein festes, zähes Product, welches im heifsen Alkohol sich ganz auflöst, und beim Erkalten zum Theil sich ausscheidet. Sie besteht aus zwei Substanzen, wovon die eine der Gallensubstanz ähnlich, die andere aber harzig-trocken und ungefärbt ist. Die zweite Abänderung ist braun oder violett; sie besitzt keine Bitterkeit, ist in Alkohol fast unauflöslich, in

1) *Annal. de Muséum national d'histoire naturelle, T. IV p.* 329 *bis* 339.

Digitized by Google

Alkalien dagegen ganz auflöslich, und giebt damit eine Flüssigkeit, die, wenn sie sich an der Luft verdickt und austrocknet, purpurroth wird. Bei der Destillation giebt sie ein gelbes Sublimat von rufsartigem Geruch und Geschmack, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist.

Diese Bezoare, die immer eyförmig, und selten gröfser als ein Tauben- oder kleines Hühnerey sind, haben zum Kern fast immer Schalen von einer Frucht in der Gröfse einer Haselnufs und kleiner. Sie kommen von fast immer von unbekannten Thieren aus Asien und Afrika, und scheinen vom Harze herzurühren, welches aus den zur Nahrung dienenden Vegetabilien abgesondert worden.«

Es ist klar, dafs jene erste Art ganz mit den von mir, und dann auch mit den von Göbel und Wöhler untersuchten Concretionen übereinstimmt. — Der Schlufs der Worte von Fourcroy und Vauquelin, dafs sie aus dem Harze herzurühren scheinen, welches aus den zur Nahrung dienenden Vegetabilien abgesondert worden ist, erhält eine Bestätigung durch die Analyse Wöhler's, nach welcher die Anzahl der Kohlenstoffatome der Lithofellinsäure mit der der krystallisirten Harze übereinkommt, zu denen auch diese Säure allen ihren Eigenschaften nach zu rechnen ist.

Aus der in dem Inneren der Bezoare sich findenden Samen geht hervor, dafs diese Concretionen nicht in der Galle, sondern in dem Darm gebildet sind, und dafs die Galle nur ein zufälliger Bestandtheil ist. Ich halte deshalb jetzt den Namen *Lithofellinsäure* nicht mehr für passend, da weder die Bestandtheile der Galle, noch die Einwirkung derselben, wesentlich ist, und möchte dafür den Namen *Bezoarsäure* vorschlagen.

XI.

Digitized by Google

XI. *Analysen von Roheisen, bei heifser und bei kalter Luft erblasen;*
von Th. Bodemann in Clausthal.

Die Eisenhohöfen der hannöverschen Hüttenwerke Königshütte und Lerbach gehen beim gewöhnlichen Betriebe mit heifser Luft. Vor einiger Zeit wurde letztere für etwa 1 Woche auf beiden Hütten mit kalter Luft vertauscht, alle übrigen Verhältnisse aber möglichst gleich beibehalten.

Das in dieser Zeit bei kalter Gebläseluft gefallene Roheisen wurde zu den nachfolgenden Analysen benutzt. Das zur Analyse genommene, mit heifser Luft erblasene Roheisen war kurz vor dem Betriebe mit kalter Luft oder einige Zeit nachher gefallen.

Das Resultat der Analysen selbst war folgendes:

Digitized by Google

	Königshütter Roheisen [1]), erblasen bei buchenen Holzkohlen und bei		Lerbacher Roheisen, erblasen bei fichtenen Holzkohlen und bei	
	kaltem Winde halbirtes Roheisen.	heifsem Winde. 200° R. Gaares graues Roheisen.	kaltem Winde. Sehr graues Roheisen.	heifsem Winde. 90° R. Sehr graues Roheisen.
Graphit od. freie Kohle	1,99	2,71	3,85	3,48
Gebundene Kohle . . .	2,78	1,44	0,48	0,95
Kohle in Summa . . .	4,77	4,15	4,33	4,43
Silicium	0,71	3,21	0,79	1,91
Aluminium		0	sehr deutliche Spur	sehr deutliche Spur
Calcium	undeutliche	undeutliche	0	0
Magnesium	Spuren	Spuren	0	0
Mangan	schwache Spur	schwache Spur	schwache Spur	schwache Spur
Schwefel	sehr deutliche Spur	sehr deutliche Spur	sehr deutliche Spur	sehr deutliche Spur
Phosphor	1,23	1,22	1,22	1,68
Summa fremde Körper	6,71	8,58	6,34	8,02
Bleibt für Eisen	93,29	91,42	93,66	91,98
Summa	100,00	100,00	100,00	100,00
Spec. Gew. bei 13° R.	7,430	7,166	7,081	7,077

1) In dem Roheisen von Königshütte mit kalter Luft ist aufserdem noch eine deutliche Spur Chrom oder Vanadin; Königshütte und Lerbach verschmelzen nicht dieselben Eisensteine.

Digitized by Google

Die Bestimmung des Gesammtkohlengehalts geschah mittelst überschüssigen Kupferchlorids, dem nach vollständiger Zersetzung zur Auflösung des Kupferchlorürs etwas Salzsäure zugegeben wurde. Der Gewichtsverlust, welchen der getrocknete Rückstand im Platintiegel unter der Probirmuffel erlitt, wurde als Summe des Kohlengehalts genommen. Die Differenz zwischen dem auf gewöhnlichem Wege bestimmten Graphitgehalte wurde als gebundene Kohle berechnet. Aus den von Berzelius erörterten Gründen mag der Kohlengehalt um ein Weniges zu geringe angegeben seyn, da man aber diesen Fehler bei allen Analysen annähernd als gleich annehmen kann, so möchte er die Vergleichung der Roheisensorten nur sehr wenig beeinträchtigen. Die Ermittlung der übrigen Bestandtheile geschah auf den für Roheisen gewöhnlichen Wegen. Zur Bestimmung des Phosphorgehalts wurden etwa 3 Grm. genommen, zu den übrigen Bestimmungen etwa 5 Grm. Der Gehalt an reinem Eisen wurde nur durch die Differenz berechnet. Der angegebene Siliciumgehalt ist stets das Mittel wenigstens zweier Bestimmungen.

Die Analysen ergaben nun als wesentlichen Unterschied, dafs das mit heifser Luft erhaltene Roheisen mehr Silicium enthält, als das, unter sonst möglichst gleichen Umständen, mit kalter Luft erblasene, und zwar zeigt sich die Differenz im Siliciumgehalte um so gröfser, je höher die Luft erhitzt war und je schwerer verbrennliche Kohlen angewendet wurden. — Da Berthier's Versuche [1]) zu dem Resultate geführt haben, dafs beim Eisenhohofenbetriebe der Phosphorgehalt der Beschickung nicht, wie dieses beim Schwefel der Fall ist, theilweise in die Schlacken geführt wird, so liefs sich erwarten, was obige Analysen im Allgemeinen bestätigen, dafs heifser und kalter Wind auf den Phosphorgehalt des Roheisens

1) *Annales des Mines*, *T. XIV* (*IV. liv. de* 1838) *p.* 113 *seq.*

Digitized by Google

keinen Einfluſs habe. — Thomson und Tennent [1]) kamen zu dem Resultate, daſs das spec. Gewicht von Gufseisen, bei kaltem Winde erblasen, geringer sey, als das von Gufseisen bei heifsem Winde. Die oben angegebenen spec. Gewichte widersprechen diesem und bestätigen nur die allgemeine Annahme, daſs graues Roheisen specifisch leichter sey, als weifses und halbirtes. — Thirria [2]) kam durch seine Analysen zu der Folgerung, daſs heifs erblasenes Roheisen mehr Graphit enthalte, als kalt erblasenes, wenn beide ein *gleiches äuſseres Ansehen* haben. Die obigen Resultate sind dieser Folgerung direct widersprechend; je grauer die obigen Roheisenarten sich dem Ansehen nach zeigen, je mehr Graphit ergab die Analyse, dagegen bestätigen sie Thirria's Folgerung, daſs bei Holzkohlen heifs erblasenes Roheisen mehr Siliciumeisen enthalte, als kalt erblasenes von demselben äuſseren Ansehen. — Von den Roheisenanalysen, welche Hr. Karsten in der neuen Auflage seiner Eisenhüttenkunde anführt, lassen nur zwei [3]) eine hierher passende Vergleichung zu, und diese spricht *für* die von mir gefundenen Resultate. Daſs nur wenige Analysen bis jetzt bekannt geworden sind, welche eine genauere Vergleichung des heifs und kalt erblasenen Roheisens erlauben, möge die Mittheilung obiger Analysen entschuldigen und gestatten.

1) *Report of the seventh Meeting of the British Association for the advancement of science held at Liverpool* 1837, *p.* 117 *seq.* Die hier mitgetheilten Roheisenanalysen stehen ebenfalls mit meinen Resultaten sehr im Widerspruche.

2) *Annales des Mines*, *T. XVIII* (*IV. liv. de* 1840) *p.* 195 *seq.*

3) 3. Aufl. 1841, Bd. I S. 592, die beiden Nummern 12 und 13. Roheisen von Vietz.

Digitized by Google

XII. *Beobachtungen über den Wasserkies, und dessen Vorkommen in Mähren und Schlesien; von E. F. Glocker.*

Dafs der *Wasserkies* [1]) (*Hydropyrites*) oder *Weicheisenkies* Breith. (*Malacopyrites*), welcher fast in allen neueren Mineralsystemen ganz unberücksichtigt gelassen wird, und daher sehr wenig bekannt zu seyn scheint, eben sowohl vom Schwefelkies als vom Graueisenkies (Speerkies, Strahlkies, Leberkies etc.) bestimmt unterschieden werden müsse, scheint mir nach den schon seit mehreren Jahren, vorzüglich an einigen bemerkenswerthen Vorkommnissen desselben, in der Quadersandsteinformation Mährens und in ein Paar Braunkohlen-Ablagerungen Schlesiens von mir gemachten Beobachtungen nicht mehr bezweifelt werden zu können.

1. Wasserkies in der Quadersandsteinformation Mährens.

In dem Quadersandsteingebilde bei *Alt-Moletein* nordöstlich von Mährisch-Trübau sind die untersten der bis jetzt durch Abbau bekannten Sandsteinschichten durch ihre mannigfaltigen und zum Theil ungewöhnlichen Farben, und durch die grofse Menge des darin eingeschlossenen Wasserkieses vor allen anderen ausgezeichnet. Der diese untersten Schichten bildende Quadersandstein ist

1) Wenn auch gleich der sogenannte Leberkies zuweilen Wasserkies genannt worden ist, so kommt doch diese letztere Benennung allein mit Recht dem *wasserhaltigen Schwefeleisen* zu, von welchem hier die Rede ist. Was in Hrn. Hofr. Hausmann's Handbuch der Mineralogie, Bd. I (1813) S. 149 ff., den Namen Wasserkies führt, ist gröfstentheils vom Graueisenkies (Strahlkies, Leberkies) zu verstehen, und nur der „mulmige Wasserkies" scheint als ein schon aufgelöster Zustand des wahren Wasserkieses anzusehen zu seyn.

Digitized by Google

in der Regel gleichförnig-feinkörnig, zuweilen aber auch durch einzeln eingemengte gröfsere Körner und Geschiebe von Quarz conglomeratartig. Seine Farben sind blafs graulichgelb, ochergelb, graulichroth, licht cochenillroth, kirschroth, purpurroth, violett, selbst schwärzlichbraun und röthlichschwarz; von diesen Farben wechseln zuweilen mehrere in kleinen Räumen mit einander ab, und bilden fleckige, gestreifte oder geflammte Zeichnungen, welche dem Sandstein oft ein sehr gefälliges Ansehen geben. Dieser buntgefärbte Sandstein bricht am schönsten in den beiden untersten, von den auf Alt-Moleteiner Gebiet befindlichen Steinbrüchen, welche am nächsten bei dem Dörfchen Voyes und in einer Linie mit dem zu diesem Dörfchen gehörigen Sandsteinbruche liegen, dem letzten in der ganzen Reihe dieser Brüche. Eben der Sandstein jener beiden Brüche ist es auch, in welchem sich die meisten Einschlüsse von Wasserkies finden. Die unteren Sandsteinschichten sind dort beständig feucht, und zwar durch Quellen, welche, so wie der Bau in die Tiefe vorrückt, hervorbrechen, und die durch den Abbau entstehenden Höhlungen oft so stark und anhaltend mit Wasser füllen, dafs dieses mühsam und in kurzen Zeiträumen immer wieder aufs Neue ausgepumpt werden mufs. Der Sandstein steht daher an solchen tiefen Stellen fast immer im Wasser, und nur selten ist er auf eine kurze Zeit frei davon. Der Wasserkies, welcher beim Zerschlagen des aus diesen tieferen Schichten gewonnenen Sandsteins zum Vorschein kommt, ist in der Regel gleichfalls, wie der Sandstein selbst, ganz feucht, trocknet aber an der Luft in kurzer Zeit aus.

Dieser Wasserkies erscheint in dem Sandstein in einzelnen, seltener mit einander verwachsenen, kugligen, elliptischen und knolligen Stücken von $\frac{1}{2}$ Zoll bis 4 Zoll im Durchmesser; er ist sehr feinkörnig und zugleich gewöhnlich etwas locker-körnig, von einer Mittelhärte zwischen Flufsspath- und Kalkspathhärte, oft aber auch nur

Digitized by Google

von der letzteren, dabei im frischen Zustande etwas spröde (in weit geringerem Grade als Schwefelkies und Graueisenkies), im zersetzten Zustande aber milde. Das spec. Gewicht fand ich bei einem Paar ganz frischen Stükken fast ganz übereinstimmend, =3,33—3,34, dagegen bei einem anderen Exemplar, das schon eine Spur von anfangender Zersetzung zeigte, nur =3,25. Die herrschende Farbe ist eine Mittelfarbe zwischen schmutzig Speisgelb und Gelblichgrau, zum Theil auch blofs dunkel Gelblichgrau, in's Grünliche sich ziehend; nach längerem Liegen an der Luft geht die Farbe aber zuweilen auch bei Stücken, die anscheinend durch Zersetzung noch nicht angegriffen sind, in ein stark in's Gelbliche fallendes Schwärzlichgrau über. Die Farbe des Strichs ist graulichschwarz. Glanz zeigt dieser Wasserkies nur auf dem frischen Bruche, und zwar geringen Metallglanz; er ist oft nur schimmernd, höchstens wenig glänzend. Im Glaskolben erhitzt, giebt er viel Wasser; die Glaswand wird schon wenige Augenblicke nach dem Anfange der Erhitzung mit Wasserdampf bedeckt, welcher schnell zunimmt und zu zahllosen kleinen Tröpfchen coagulirt. Er entwickelt beim Erhitzen starken Schwefelgeruch, wie der Schwefelkies und Graueisenkies, denen er auch im Verhalten vor dem Löthrohre vollkommen gleicht.

Sowohl die Kugeln als die anders gestalteten Massen dieses Wasserkieses sind beständig von einer 2 bis 6 Par. Linien dicken Lage von dichtem, oft durch eingemengte Sandsteinkörnchen sehr feinkörnig erscheinendem Rotheisenerz umschlossen, welches jedoch nicht selten auch mit braunem oder gelbem Eisenocher ungleich durchmengt ist, so dafs es nicht überall einen blutrothen oder bräunlichrothen, sondern an manchen Stellen einen beinahe gelblichbraunen Strich giebt. Manchmal scheidet sich der gelbe Eisenocher auch besonders aus, und bildet zwischen der Oberfläche des Wasserkieses und

Digitized by Google

der diesen umgebenden Lage des Rotheisenerzes eine eigene zusammenhängende, mit Sandkörnern imprägnirte dünne Lage, welche sich hin und wieder am äufseren Rande der Rotheisenerzhülle nochmals wiederholt. Endlich kommen mit den Wasserkieskugeln auch noch Kugeln und Knollen von Rotheisenerz vor, welche in der Mitte statt des Wasserkieses einen Kern von reinem oder mit Sandsteinkörnern angefülltem gelben Eisenocher umschliefsen.

Der Wasserkies von Alt-Moletein zeigt in der Luft eine starke Geneigtheit zur Veränderung, welche entweder nur in einer Einbüfsung seiner Farbe, seines Glanzes, seiner Cohärenz und Härte, oder zugleich auch in einer durchgreifenderen chemischen Zersetzung besteht, welche von aufsen nach innen fortschreitet und sich durch eine mehr oder weniger auffallende Efflorescirung und Vitriolescirung kund giebt. Der beim Zerschlagen durch und durch feuchte Wasserkies pflegt im Allgemeinen, nachdem er ausgetrocknet ist und der Luft ausgesetzt bleibt, am schnellsten und leichtesten zu vitriolesciren, während dagegen der ursprünglich trockne aus eben demselben Sandstein entweder wenig oder nicht vitriolescirt, wohl aber gewöhnlich in Folge einer theils mechanischen, theils nur schwachen oder anfangenden chemischen Auflösung lockerer, weicher und dunkler wird. Ich besitze Moleteiner Wasserkieskugeln und -Knollen von beiderlei Beschaffenheit. Manche derselben haben sich Jahre lang erhalten, ohne eine Spur von Vitriolescirung zu zeigen, sind aber dunkler und lockerer geworden; andere haben sich ganz mit vitriolischer Efflorescenz überzogen. Der vitriolescirende Wasserkies bildet an den von mir gesammelten Stücken eine Menge graulichweifser Flokken und höchst zarter, glänzender, haarförmiger Kryställchen von wäfsrig-vitriolischem, hintennach ein wenig süfslich-zusammenziehendem Geschmacke. An ein Paar unvollkommen-kugligen Stücken fand ich nach mehreren

Digitized by Google

Wochen auf der ganzen Bruchfläche diese weifse vitriolische Efflorescenz, während dagegen aufsen im Umkreise der Bruchfläche, an den Berührungsstellen des Wasserkieses mit der ihn umschliefsenden Eisensteinrinde, ein schwefelgelbes, sehr kleintraubiges und feinerdiges mattes Salz von einem viel herberen, ungemein stark zusammenziehenden, fast wie eine freie Säure die Zähne abstumpfenden vitriolischen Geschmacke sich bildete, welches dem Botryogen nahe verwandt zu seyn scheint. Dieses gelbe Salz umgab nach und nach den Wasserkies als immer stärker werdende schmale Einfassung, und nur höchst feine zerstreute Theilchen desselben zogen sich wie gelbe Punkte oder Häufchen auch in's Innere des Wasserkieses hinein. Der anfangs vollkommen zusammenhängende Sandstein bekam bei einem der Exemplare zugleich mit der das letztere umgebenden Eisensteinrinde in Folge der fortschreitenden Vitriolescirung von der Peripherie der Wasserkieskugel aus Spalten, die sich immer mehr erweiterten, und nun so breit geworden sind, dafs man deutlich erkennen kann, dafs das gelbe Salz nicht allein den Rand der blofsgelegten Bruchfläche, sondern die ganze Oberfläche der Kieskugel ringsherum überkleidet. Ich habe später noch an mehreren Exemplaren wahrgenommen, dafs das gelbe Salz immer vorzugsweise nur an der Peripherie der Kugeln, der weifse flockige Vitriol aber auf der ganzen Bruchfläche zum Vorschein kommt. Mit der Zunahme der Vitriolescirung verliert dieser Wasserkies auch seine ursprüngliche Mittelfarbe zwischen speisgelb und gelblichgrau, so wie seinen Glanz, er wird allmälig schwärzlichgrau und zuletzt graulichschwarz.

Die Hüllen von Rotheisenerz, welche die Kugeln und Knollen des Alt-Moleteiner Wasserkieses constant umgeben, dürften vielleicht durch Umwandlung aus dem letzteren entstanden seyn, eben so wie in anderen Fällen Brauneisenstein aus dem Schwefelkies und Graueisen-

Digitized by Google

senkies entsteht, wobei es freilich etwas auffallend erscheinen mag, wenn aus dem wasserhaltigen Schwefeleisen Eisenoxyd, aus dem wasserfreien Schwefeleisen aber Eisenoxydhydrat hervorgeht. Indessen sind jene Rotheisenerzhüllen scharf gegen den Wasserkies abgegränzt, und wenn daher die vermuthete Umwandlung wirklich vor sich gegangen ist, so hat sie nur einmal in einer bestimmten Periode, vielleicht zur Zeit der Bildung des Sandsteins selbst, stattgefunden, nachher nicht mehr. So viel ist gewifs, dafs die Umwandlung nicht fortschreitet.

Von den in den unteren Sandsteinschichten bei Alt-Moletein in grofser Menge vorhandenen Einschlüssen von Wasserkies und dem ihn begleitenden Rotheisenerz und gelben Eisenocher ist ohne Zweifel auch die schon oben erwähnte so überaus mannigfaltige und lebhafte Färbung jener Sandsteinschichten, wenigstens der Hauptsache nach, abzuleiten. Dagegen rühren die hin und wieder vorkommenden dunkel purpurrothen, violetten und schwarzen Färbungen, welche nur partiell sind, sichtlich von Mangan her, welches man auch in Gestalt eines stark abfärbenden feinen Ochers auf einzelnen zarten Klüften abgesetzt findet. Alle Farben dieses Sandsteins sind am lebhaftesten, so lange das Gestein noch feucht ist. — Uebrigens mufs ich ausdrücklich bemerken, dafs mir kein Quadersandsteingebilde bekannt ist, welches so buntfarbige Schichten und eine so grofse Menge von Wasserkieseinschlüssen enthielte, wie dasjenige von Alt-Moletein. In Betreff der Färbung liefse sich dasselbe nur mit dem Hastingssandstein in Sussex vergleichen, wiewohl doch auch selbst dieser, den darüber vorhandenen Beschreibungen zu Folge, keinen so mannigfaltigen Farbenwechsel darbietet.

Ein anderes Vorkommen von Wasserkies in eben derselben Gebirgsformation fand ich (1840) bei dem Dorfe *Budigsdorf*, nördlich von Mährisch-Trübau und südöstlich von Landskron. An dem nördlichen Ende

Digitized by Google

dieses Dorfes, da, wo es an Tattenitz gränzt, steht auf dem linken Ufer der Sassawa unter der Dammerde ein sehr fester bläulichgrauer Plänerkalk über feinkörnigem Grünsandstein an, beide horizontal geschichtet, der erstere undeutlich, der letztere deutlich. Hier ist es der Pläner, welcher den Wasserkies theils in unregelmäfsigen derben, theils in unvollkommen kugligen und knolligen Stücken einschliefst. Manche dieser Stücke sind nach aufsen zu mit einer $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ Linien dicken Rinde von Graueisenkies umgeben, welche an der Oberfläche in sehr kleine hervorragende Krystallspitzen, anscheinend von Oblongoktaëdern, ausläuft. Während diese äufsere Kiesrinde mit dem Stahle stark Funken giebt und keinen Eindruck durch das Messer zuläfst, ist dagegen die innere Kiesmasse schon in geringer Entfernung von der Oberfläche ritzbar und besitzt Apatithärte, noch weiterhin aber und bis in's Centrum Flufsspathhärte. Man sieht also hier deutlich einen Uebergang des harten Graueisenkieses in den viel weicheren Wasserkies, aus welchem letzteren die Hauptmasse solcher Kugeln und Knollen besteht. Alle Exemplare dieses Wasserkieses, welche ich durch Zerschlagen des sehr festen und schwierig zersprengbaren Pläners erhielt, befanden sich in einem vollkommen frischen Zustande, daher die geringe Härte, die sie zeigen, ihren Grund nicht in einer Auflösung haben kann. Auch widersteht, der von mir gemachten Erfahrung zufolge, der aus dem Plänerkalk stammende Wasserkies selbst länger der Zersetzung, als andere Wasserkiese. — Mit dem Wasserkies aus dem Sandstein von Alt-Moletein verglichen, zeigt der Budigsdorfer Wasserkies eine gröfsere Festigkeit und etwas gröfsere Härte. Er ist höchst feinkörnig-krystallinisch, geht aber auch in's Dichte über, was besonders an den Kugeln wahrzunehmen ist, welche gegen die Peripherie zu fast immer feinkörnig, in der Mitte aber vollkommen dicht sind. Seine Farbe ist im frischen Zu-

Digitized by Google

stande auf dem Bruche ganz die stark in's Graue fallende speisgelbe Farbe des Graueisenkieses, mit welchem er überhaupt in seinem ganzen Ansehen die gröfste Aehnlichkeit hat, von dem er sich aber schon äufserlich, aufser der viel geringeren Härte, auch durch das geringere spec. Gewicht und den dunkleren, nämlich graulichschwarzen Strich unterscheidet.

II. Wasserkies in der Braunkohle von Lublinitz in Oberschlesien.

Eine vorzüglich schöne Abänderung von *holzförmiger Braunkohle*, welche sich zugleich der Moorkohle sehr nähert, kommt in dem Thoneisensteingebilde bei *Ponoschau* und *Lissau*, unweit Lublinitz in Oberschlesien, vor. Dieselbe ist höchst zartfasrig und zum Theil schwach wellenförmig-gebogen-fasrig, hat eine pechschwarze Farbe, ziemlich starken Seidenglanz und ein glattes sanftes Ansehen auf dem fasrigen Hauptbruche, aber geringen Fettglanz auf dem sehr flachmuschligen Querbruche, und zeigt an manchen Stellen deutliche Spuren von kleinen Astknoten. Sie schliefst häufig sowohl harten feinkörnigen und hellgelben *Schwefelkies*, welcher zuweilen selbst in kleinen Würfeln krystallisirt, als feinkörnigen *Wasserkies* ein, welcher letztere hier nur von Kalkspathhärte oder selbst noch etwas weicher, und zugleich entweder kaum merklich spröde, oder bei sehr locker-feinkörnigem Zustande sogar milde ist, ferner eine aus dem Graulich-Speisgelben in's Braune fallende Farbe und geringen Glanz besitzt, und beim Ritzen eine Menge aufserordentlich feiner, zum Theil noch metallischglänzender Körnchen giebt, die sich von ihm ablösen. Der Schwefelkies durchzieht die fasrige Braunkohle von Ponoschau an manchen Stellen der Länge der Fasern nach, und bildet auf dem Querbruche, oder im Querschnitte der Kohle gesehen, $\frac{1}{7}$ bis $1\frac{1}{7}$ Par. Linien breite bandartige Parthien in Schlangenlinien oder einzelnen ellipti-

Digitized by Google

schen Ringen, welche zum Theil auch wie eingeschnürt oder abwechselnd verengt und erweitert erscheinen; diese Schwefelkiesparthien sind Ausfüllungen von langgestreckten Zellen, wahrscheinlich von porösen Pinuszellen. Der Wasserkies zieht sich hin und wieder gleichfalls in sehr schmalen Streifen parallel den Fasern durch die Braunkohle von beiden Orten hindurch; häufig aber stellt er sich darin auch in Zoll breiten Parthien dar, so dafs gröfsere zusammenhängende Theile von Holz, auch mit dazwischenliegenden Astknoten, in ihn verwandelt erscheinen, oder er ein ganzes System enge aneinanderliegender Zellen ausgefüllt hat. In diesem letzteren Falle bemerkt man an ihm selbst eine mehr oder weniger zarte Streifung, welche der fibrösen Holztextur entspricht, und ihm das Ansehen von zartfasriger Structur verleiht, desgleichen auch oft noch höchst fein eingemengte, durch eine mäfsige Vergröfserung wahrzunehmende Braunkohlensubstanz, welche vielleicht von den nicht gänzlich zerstörten Wänden der mit dem Wasserkies ausgefüllten Zellen herrührt, und durch deren Einmengung dieser letztere eine etwas dunklere Farbe erhält.

In einem mit breiten Parthien von Wasserkies durchzogenen Exemplar der Ponoschauer Braunkohle fand ich mitten in der feinkörnigen Masse des Wasserkieses eine kleine Gruppe mikroskopisch-kleiner Würfelchen von wahrem Schwefelkies. Es liegt daher die Vermuthung nahe, dafs der Wasserkies hier aus dem Schwefelkies durch Verbindung des letzteren mit Wasser und vielleicht auch durch eine noch nicht näher bestimmbare Einwirkung der Braunkohlensubstanz entstanden seyn könnte. Von Graueisenkies habe ich in der Ponoschauer und Lissauer Braunkohle nichts wahrgenommen.

Nicht allein der Wasserkies, sondern auch der Schwefelkies, der sich sonst nicht so leicht und nur unter besonderen Umständen zersetzt, zeigt sich in der Ponoschauer und Lissauer Braunkohle zur Zersetzung und Vi-

Digitized by Google

triolescirung geneigt, jedoch immer der erstere in viel höherem Grade, als der letztere. Der Wasserkies überzieht sich an der Luft sehr bald mit grünlichweifsen oder graulichweifsen zarten Flocken von sehr durchdringendem vitriolischen Geschmack, und zerfällt mit der Zeit ganz. Auf der Braunkohle entsteht in der Nähe des Kieses oft zugleich noch ein blafsgelber mehlartiger Anflug. Die Braunkohle selbst hat sogar, überall, wo sie von dem Wasserkies reichlich durchdrungen ist, auch wo das unbewaffnete Auge keine Zersetzung wahrnimmt, einen mehr oder weniger vitriolischen Geruch.

III. Wasserkies in der Braunkohle von Schönstein bei Troppau.

In einem, von flachkuppigen Anhöhen umgebenen, sehr feuchten, auch drei kleine Teiche in sich fassenden Thalgrunde bei dem Dorfe *Schönstein*, unweit Troppau, befindet sich in geringer Tiefe unter der Dammerde eine 5 Zoll starke Lage von *holzartiger Braunkohle*, welche höchst feinkörnigen *Wasserkies* von sehr deutlicher fibröser Holztextur in länglichen Stücken einschliefst. Dieser Wasserkies erscheint als Ausfüllung von unzählig vielen, gedrängt neben einander liegenden parallelen, dünnen röhrenförmigen Zellen, welche durch deutliche Querabsätze unterbrochen sind, wie man mittelst einer etwas starken Lupe sehr gut wahrnehmen kann. Die röhrenförmigen Zellen sind trotz ihrer Zartheit doch durch dunkle, der Länge nach zwischen ihnen herablaufende Linien scharf von einander abgesondert, und eben defswegen so ausgezeichnet zu erkennen. Dem ganzen Ansehen nach haben die holzförmigen Stücke dieses Wasserkieses die Textur von Hippuris- oder Schilfstämmen, deren viele flach gedrückt über einander liegen. Die von mir gesammelten Exemplare waren, als ich sie an Ort und Stelle von der Lagerstätte wegnahm, ganz frisch, aber durch und durch feucht. Schon nach einigen Mo-

Digitized by Google

naten fingen sie an zu vitriolesciren, und bei fortschreitender Austrocknung, während sie nach innen zu noch zusammenhingen, sich nach aufsen zu zerblättern oder in parallel über einander ligende unregelmäfsige rauhe Lamellen zu zerbersten, welche schmale Zwischenräume zwischen sich liefsen, auf deren Wänden der Proceſs des Vitriolescirens raschen Fortgang hatte, so dafs die Lamellen sich nach und nach entweder von selbst von einander ablösten, oder durch einen geringen Druck von einander getrennt werden konnten. Bei dieser Zersetzung wurde der Wasserkies unter der Hülle der Efflorescenz, welche zwar sehr leicht abfiel, aber sich immer auf's Neue regenerirte, an seiner ganzen Oberfläche und an allen der Luft ausgesetzten Stellen pechschwarz und matt. Wenn man kleine, durch Vitriolescirung schon angegriffene lamellenartige Stücke dieses xyloïdischen Wasserkieses ein wenig befeuchtet, so färben sie schwarz ab, und gaben auf dem Papier einen schwarzen Strich. Bringt man sie unter Wasser, so zerfallen sie schon nach 8 bis 10 Minuten, färben das Wasser schwarz und lassen unzählig viele, höchst zarte und kurze schwarze Fasern zurück. — Von einem grofsen Exemplar des Schönsteiner Wasserkieses, welches ich besafs, sind jetzt, nach $1\frac{1}{2}$ Jahren, nur noch ein Paar kleine, stark lamellenartig zerklüftete Stücke übrig, welche so unaufhaltsam zu vitriolesciren fortfahren, dafs sie bald ganz zerfallen werden. Im Innern besitzen sie jedoch noch die Härte (Flufsspathhärte) und die graulich-speisgelbe glänzende Farbe des Wasserkieses, welche letztere jedesmal nach Abschaben des durch die Zersetzung entstandenen schwarzen Ueberzuges zum Vorschein kommt. — Auch dieser zwischen Braunkohle vorkommende Wasserkies gehört also zu den vorzüglich stark vitriolescirenden.

Digitized by Google

Resultate.

Aus der Art, wie der Wasserkies nach den vorliegenden Erfahrungen sich in den genannten Gebirgsformationen darstellt, und aus den mit seinem Vorkommen verbundenen Erscheinungen ergeben sich folgende Thatsachen und Ansichten über seine Natur und Entstehung:

1) Der Wasserkies ist eine aus wasserhaltigem Schwefeleisen (Schwefeleisenhydrat) bestehende Substanz, welche sich, aufser dieser Zusammensetzung, auch durch ihre physischen Eigenschaften, insbesondere die beträchtlich geringere Härte und Sprödigkeit, das viel geringere specifische Gewicht etc., von den ihr nahe verwandten Gattungen des Schwefelkieses und Graueisenkieses bestimmt unterscheidet, und daher weder zu dem einen, noch zu dem anderen gerechnet werden kann. Das Wasser ist im Wasserkies allen Anzeigen nach chemisch mit dem Schwefeleisen verbunden, und daher wesentlich. Wie aber der Wassergehalt überall, wo er wesentlich ist, bedeutende Veränderungen in sonst gleichen chemischen Substanzen hervorbringt, wie z. B. im Opal, verglichen mit dem Quarz, im Gyps, im Gegensatze gegen den Anhydrit u. dergl.; eben so ist es nicht zu verwundern, dafs das Schwefeleisen ohne und das Schwefeleisen mit Wasser auch in ihren physischen Eigenschaften verschieden sind.

2) Der Wasserkies kommt häufig in Verbindung mit Graueisenkies, zuweilen auch, jedoch seltener, mit Schwefelkies vor, und er kann vielleicht aus dem einen ebensowohl, wie aus dem andern entstehen. Den oben angeführten Beobachtungen zufolge läfst sich wenigstens ein Uebergang des Graueisenkieses in Wasserkies in einzelnen Fällen wirklich nachweisen, während ein solcher beim Schwefelkies noch problematisch bleibt. Dafs übrigens beiderlei Pyrite in eine und dieselbe Masse sich umändern können, ist in der gleichen chemischen Zusammen-

Digitized by Google

mensetzung beider begründet. Gehen ja doch beide auch unter anderen Umständen in Brauneisenstein über.

3) Krystalle sind, nach den bis jetzt von mir gemachten Wahrnehmungen, beim Wasserkiese nicht vorgekommen. Denn in den wenigen Fällen, wo ich entweder in kleinen Höhlungen des Wasserkieses oder an der Aufsenfläche seiner Kugeln Krystalle fand, waren dieses immer Schwefelkies- oder Graueisenkies Krystalle mit der vollkommenen Härte und dem specifischen Gewichte dieser beiden Gattungen.

4) Der Wasserkies ist im Allgemeinen sehr zur Zersetzung und Vitriolescirung geneigt, weit mehr als der Graueisenkies und Schwefelkies; er wird dabei zuletzt schwärzlichgrau oder schwarz. Indessen zeigt sich in der Stärke und Schnelligkeit des Vitriolescirens doch oft eine beträchtliche Ungleichheit nach den verschiedenen Localitäten, und diese Ungleichheit scheint theils von dem Feuchtigkeitszustande abzuhängen, in welchem der Wasserkies zu Tage gefördert wird, theils durch die Substanzen bedingt zu seyn, von welchen er umgeben ist. Meine Beobachtungen lehren darüber Folgendes: 1) Unter sonst gleichen Umständen ist derjenige Wasserkies mehr als andere zum Vitriolesciren geneigt, welcher auf seiner natürlichen Lagerstätte sich lange in einem feuchten Zustande befunden hat. 2) Was die umschliefsenden Substanzen betrifft, so vitriolescirt unter allen Umständen der in Braunkohle vorkommende Wasserkies weit schneller und stärker, als jeder andere, namentlich leichter als der im Sandstein, und dieser wieder leichter als der im Kalkstein oder Mergel (z. B. Pläner) eingeschlossene. Die umgebende Braunkohlensubstanz, die sich zuweilen selbst in die Masse des Wasserkieses hineinzieht, hat daher unstreitig einen Einfluſs auf die Geneigtheit des Wasserkieses, sich zu zersetzen und zu vitriolesciren; dieses kann nach vielen Erfahrungen als Thatsache angenommen werden. Dasselbe gilt auch vom Graueisen-

Digitized by Google

senkies und Schwefelkies, welche sich in keinem Gesteine so leicht zersetzen, als in Braunkohle. Der letztere zersetzt sich in den quarzigen, thonigen und kalkigen Gesteinen gewöhnlich gar nicht, und wenn der Graueisenkies auch in Kreide, Sandstein, Mergel, Thon und dergleichen nicht frei von Zersetzung bleibt, so ist doch seine Zersetzbarkeit nirgends so grofs, als in der Braunkohle. Da der Graueisenkies, den oben angeführten Beobachtungen zufolge, in Wasserkies übergeht, so ist es nicht unwahrscheinlich, dafs die zuweilen bei dem ersteren vorkommende starke Zersetzung erst dann eintritt, nachdem er sich zuvor in Wasserkies umgewandelt hat. — Es ist bemerkenswerth, dafs die Braunkohle auch sonst noch andere auffallende Wirkungen durch ihre unmittelbare Berührung mit gewissen Substanzen hervorbringt, wie z. B. den noch gar nicht erklärten, ungemein widrigen und ekelerregenden Geruch, den das von Braunkohle durchdrungene oder mit kleinen Braunkohlentheilchen fest verwachsene Steinsalz (z. B. von Wieliczka), zumal wenn es längere Zeit in einem engen Raume verschlossen war, verbreitet, während das von Braunkohle freie Steinsalz bekanntlich geruchlos ist.

Digitized by Google

XIII. *Ueber ein neues Vorkommen des Nickelglanzes oder Nickelarsenikkieses von Schladming in Steyermark;*

von Dr. Moritz Hörnes in Wien.

Hr. Hofr. von Gersdorff, gegenwärtig Eigenthümer des Schladminger Nickelbergwerks, hatte kürzlich die Güte dem K. K. Hof-Mineralien-Kabinette zu Wien eine Suite von zwanzig zum Theil ausgezeichnet krystallisirten Stükken des genannten Nickelerzes zu übergeben, und denselben eine schriftliche Notiz von der Hand des verstorbenen Bergraths Mohs über eine Untersuchung beizufügen, welche derselbe an derben Stücken vor einigen Jahren gemacht hatte, zugleich auch die Resultate einer neuerlichen chemischen Untersuchung dieses Minerals, von dem hiesigen K. K. Hauptmünzprobirer Hrn. Alexander Löwe vorgenommen, mitzutheilen. Sowohl durch Hrn. Hofr. von Gersdorff, als den Custos des K. K. Mineralienkabinets, Herrn Partsch dazu aufgefordert, stelle ich die Resultate der Untersuchungen von Mohs und Löwe und die meinigen, durch die Auffindung von ausgezeichneten krystallisirten Abänderungen in den Schladminger Bergwerken hervorgerufen, in diesem Aufsatze zusammen.

Die Krystalle des Schladminger Nickelglanzes gehören dem tessularischen Systeme an, sie sind: *a*) Hexaëder ohne Modification; *b*) Hexaëder mit mehr oder weniger abgestumpften Ecken, also Combinationen des Hexaëders mit dem Octaëder, von der Gröſse eines Viertel Wiener Zolles bis zu der einer Linie; *c*) Combinationen des Hexaëders, Octaëders und Pentagonal-Dodecaëders, welche letzte Gestalt jedoch nur durch treppenförmige Abnahme der Hexaëderflächen auf zwei entgegen-

Digitized by Google

gesetzten Seiten ersichtlich wird, und keineswegs so deutlich ausgesprochen ist, wie sie Kobell [1]) an Krystallen von Nickelglanz von Sparnberg bemerkte, und an welchen sich sogar der Winkel von $126\frac{1}{7}°$ mit Reflexionsgoniometer messen liefs. Theilbarkeit: Parallel den Flächen des Hexaëders ziemlich vollkommen. Der Bruch ist uneben. Die Krystallflächen sind metallisch glänzend — Die Hexaëderflächen glatt, die Octaëderflächen zuweilen gestreift parallel einer Combinationskante mit dem Hexaëder. — Farbe: Silberweifs, welches sich nur wenig zum Stahlgrauen neigt — dem Anlaufen unterworfen, wodurch die Farbe etwas verdunkelt wird. — Strich grauschwarz. — Das Mineral ist spröde, seine Härte ist über 5,5, nicht vollkommen 6,0. Das spec. Gewicht bestimmte Mohs an einer körnigen Varietät $=6{,}757$ mit einer Quantität von 696 Milligrm. — Am K. K. Mineralienkabinette wurde das spec. Gewicht folgendermafsen bestimmt:

	Absol. Gew. in Milligrm.	Spec. Gew.
1) Vollkommen reines Bruchstück eines Hexaëders mit Octaëderflächen	77,5	6,7392
2) Gruppe von vollkommen reinen Hexaëdern mit abgestumpften Ecken	951,5	6,7202
3) Bruchstück zweier zusammenstofsender Hexaëder vollkommen rein	848	6,8702
4) Ein körniges Stückchen, durch die Lupe ziemlich frei von fremdartigen Beimengungen erscheinend	571,5	6,5981

Temperatur des Wassers stets 13° R.

1) Erdmann und Schweigger-Seidel Journ. für pract. Chemie, 1834, Bd. 1 S. 95.

Digitized by Google

Die Gränzen würden sich also mit Vernachlässigung der letzten Wägung, da körnige Varietäten dieser Species nie ganz rein zu seyn pflegen, mit 6,7 . . . 6,9 feststellen. — Die zusammengesetzten Varietäten bestehen aus grob- und kleinkörnigen Zusammensetzungsstükken, welche sehr ausgezeichnet sind, und sich in deutlichen, etwas rauhen und wenig glänzenden Flächen trennen. Was die chemische Zusammensetzung betrifft, so fand Hr. Löwe in zwei damit angestellten analytischen Untersuchungen folgende Bestandtheile:

	I.	II.	Durchschnitt.
Nickel	38,61	38,24	38,42
Arsenik	42,24	42,80	42,52
Schwefel	14,10	14,05	14,22
Eisen	2,05	2,14	2,09
Kobalt (v. d. Löthrohr)	Spur	Spur	—
Quarz (Gangart)	1,90	1,84	1,87
	99,20	99,07	99,12.

Ueber das geognostische Vorkommen ist uns von Seite des Hrn. Hofr. von Gersdorff folgende Mittheilung geworden. Der Nickelglanz bricht in der Neualpe, welche am Ausgange des Schladminger Oberthales 7 bis 8 Stunden südlich von Schladming gelegen ist. — Das Grundgebirge ist Urthonschiefer. — Die wiedersinnigen Gänge streichen zwischen Stunde 19 und 20, und verflächen von Nordost nach Südwest beiläufig unter dem Winkel von 50°. Die Füllungen der Gänge bestehen aus Kalkspath, wenig Quarz, Kupfernickel, Arsenikkies, Nickelglanz, zuweilen aus gediegenem Arsenik. In der sogenannten Mutter vom Kirchenthal-Stollen, wo zwei Gänge schaarten, und daher die Mächtigkeit der Erzfüllung oft einen Schuh betrug, brach auch Speifskobalt in bedeutenden Ausscheidungen an, welcher sich jedoch von dem sächsischen dadurch unterschied, dafs sein Bestandtheil an Nickel bedeutend gröfser war. — Höchst In-

Digitized by Google

teressant sind die Gangverhältnisse in diesem Bergbau; unter den Schichtungen, aus welchen die Neualpe besteht, befindet sich eine, 6 bis 10 Klafter mächtig, welche milder ist, am Tag braun auswittert, und so wie die wiedersinnigen Gänge diese Schichtung durchziehen, führen sie erst das meiste Nickel, Kobalt und Arsenik. — Diese Verhältnisse sieht man zu Tage an dem senkrechten Abfall des Gebirges gegen Salzburg (die Zinkwand genannt). — Unter ähnlichen Umständen kommt auch der Nickelglanz in dem einige 100 Klaftern entfernten Vöttern-Gebirge vor.

Geschichtliches.

Pfaff [1]) untersuchte zuerst ein Nickelerz von Helsing in Schweden, das Cronstedt bereits, jedoch sehr unvollständig, beschrieben hatte. Pfaff's Beschreibung stimmt vollständig mit unserem Minerale überein, nur giebt er das spec. Gewicht =6,129 an, wodurch sich dieses Nickelerz von unserem bedeutend unterscheiden müfste, wenn man sicher seyn könnte, ob die Bestimmung des spec. Gewichts ganz genau mit Aussonderung alles Fremdartigen und mit Berücksichtigung aller Vorsichtsmafsregeln, welche bei Bestimmung körniger und oft poröser Stücke anzuwenden sind, vorgenommen worden ist. Um darüber in's Klare zu kommen, machte ich einen Versuch mit einer porösen körnigen Masse, und fand das spec. Gewicht =6,094, also geringer als Pfaff es fand. Mohs, in dem bereits erwähnten und uns mitgetheilten Aufsatze, sagt: »es pflegen dergleichen Beschreibungen so unvollkommen zu seyn, dafs sie zu keiner Vergleichung angewendet werden können, und dafs man das Beschriebene selbst zur Hand nehmen müfste, wenn eine Vergleichung stattfinden sollte; es scheinen die mitgetheilten Mischungsverhältnisse es ziemlich aufser Zweifel zu setzen, dafs das Mineral von Schladming dasselbe sey,

1) Schweigger's Journal für Chemie und Physik, Bd. XXII S. 260.

Digitized by Google

was Pfaff und Berzelius untersucht haben, und nur die Bestimmung der Quantität der Bestandtheile könnte dieſs mehr bestätigen.« Mohs hatte dazumal die Analyse von Hrn. Löwe noch nicht vorliegen, sondern nur Kenntniſs von einer vorläufigen qualitativen chemischen Prüfung.

Berzelius [1]) untersuchte im Jahre 1822 denselben Nickelglanz aus den Kobaltgruben von Loos, Färila Kirchspiel, Helsingland in Schweden, chemisch, und gab seine Bestandtheile in zwei Analysen sehr genau an, ohne jedoch davon eine naturhistorische Beschreibung zu geben.

Döbereiner [2]) analysirte ein Nickelerz von der Storzenzeche in Kammsdorf bei Saalfeld, und fand, daſs die Bestandtheile, so wie die naturhistorische Beschaffenheit mit dem von Pfaff untersuchten Nickelglanz übereinstimmen. — Ich werde am Schlusse alle diese Analysen in einer Tabelle zur Vergleichung liefern.

Zinken [3]) untersuchte ein Nickelerz vom Harze, welches auf der Grube Fürstin Elisabeth Albertine bei Harzgerode vorkam, und fand es bestehend aus Schwefel- und Arseniknickel mit Kobalt und Eisen; er vermuthet, daſs es dasselbe sey was Pfaff als Nickelglanz beschrieben hatte; das specifische Gewicht fand er an einem ganz von Kalkspaththeilchen gereinigten Stücke =6,3 bei 13° R. — Hr. Gustav Rose untersuchte Stücke von demselben Fundorte, und seine Beschreibung stimmt ganz mit unserer Untersuchung überein, nur fand er das specifische Gewicht an kleinen Bruchstücken bei 16° R. =6,097. — Ich wage es nicht, bei der allgemein anerkannten Meisterschaft des Hrn. Rose, dessen Untersuchung in Zweifel zu ziehen; aber im Interesse der Wis-

1) Schweigg. Journ. Bd. XXXII S. 175 (aus den *K. Vet. Acad. Handl.* 1820, und Jahresbericht, No. I S. 76).

2) Schweigg. Journal, Bd. XXVI S. 270.

3) Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. 1828, S. 165.

Digitized by Google

senschaft wäre es wünschenswerth, wenn von seiner Seite die Untersuchung des specifischen Gewichts mit gröfseren Stücken oder Krystallen wiederholt würde, um mit Sicherheit die Einerleiheit oder Verschiedenheit bestimmen zu können.

Bley analysirte ebenfalls dieses Nickelerz; es scheint jedoch, nach Rammelsberg [1]); mit Fremdartigkeiten sehr vermengt gewesen zu seyn, da es $7\frac{1}{2}$ Proc. Wasser enthalten soll.

Breithaupt [2]) führt einen Speifskobalt von Schladming unter den Namen: »Nickeleisen, Markasinkies« auf, und vermuthet ganz richtig, dafs hieher Pfaff's Nickelglanz gehören dürfte. — Er fand das specifische Gewicht = 7,060. Wahrscheinlich ist diefs dasselbe körnige Vorkommen des Nickelarsenikkieses, welches ich oben beschrieben habe.

Endlich analysirte Rammelsberg [3]) einen Nickelarsenikkies von Haueisen bei Lobenstein.

Folgendes sind die Resultate der aufgeführten Untersuchungen:

Nickelarsenikkies	Nickel.	Arsenik.	Schwefel.	Eisen.	Kobalt.	Quarz. (Gangart).	Summe.
von Loos (Pfaff)	24,42	45,90	12,36	10,46	—	—	93,14
dito dito (Berzel. I.)	29,94	45,37	19,34	4,11	0,92	0,90	100,58
dito dito (Berzel. II.)	28,17	55,50	12,67	3,63	0,00	0,61	100,58
von Kunersdorff (Döbereiner)	27 [4])	48	14	11		—	100,00
von Haueisen (Rammelsberg)	31,819	84,022	20,159	—	—	—	100,000
v. Schladming (Löwe)	38,42	42,52	14,22	2,09	Spur	1,87	99,12
berechnet nach Berzelius's Formel	35,51	45,16	19,33	—	—	—	100,00

1) Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie, 1841, II. Abth. S. 16.

2) Vollständige Charakteristik d. Mineralsyst. Dresden 1832. S. 251.

3) Handwörterbuch, II. Abth. S. 14.

4) Kobaltig.

Digitized by Google

Die chemische Formel, welche Berzelius aufstellte, ist: $NiS^2 + NiAs^2$.

Aus der Betrachtung der Tabelle geht hervor, dafs die untersuchten Nickelglanze alle zu einer Species gehören dürften, da sich alle mehr oder weniger auf die Formel reduciren lassen. — Leider besitzen die Wiener Sammlungen kein anderes Vorkommen des Nickelglanzes als das oben beschriebene von Schladming; es ist daher wünschenswerth, dafs die Besitzer der anderen Localitäten naturhistorische Beschreibungen der analysirten Varietäten bekannt machten, um mit Sicherheit urtheilen zu können, ob diese oben angeführten Nickelglanze zu einer naturhistorischen Species vereinigt werden dürfen.

XIV. *Ein am Breguet'schen Thermometer beobachtetes Ausdehnungs-Phänomen; von Hrn. Breguet d. Jüng.*

(*Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. III p.* 506.)

Seit langer Zeit weifs man aus den Beobachtungen der Physiker, dafs die Ausdehnung der Körper keinen gleichförmigen Gang befolgt, sondern in Sprüngen geschieht. Diese Erscheinung kann nur mittelst empfindlicher Instrumente wahrgenommen werden, und ist daher nur von Physikern bemerkt. Das Instrument, welches Gegenstand dieser Notiz ist, macht die Erscheinung so deutlich, dafs man sie mit bloſsem Auge sieht.

Ich hatte mehre Thermometerfedern angefertigt (die bekanntlich aus drei Metallen, Gold, Silber und Platin zusammengelöthet, und oft nicht dicker als 0,02 Millim. sind) und wollte sie in Bezug auf den Strom einer und derselben Zink-Kupfer-Kette prüfen. Ich schaltete jede

Digitized by Google

Feder für sich ein, wie es Hr. De la Rive bei seinen Versuchen mit diesem Instrument gethan hat.

Im Augenblick, da die Kette geschlossen ward, lenkte die durch den Strom erregte Wärme den Thermometerzeiger lebhaft ab; er beschrieb einen Bogen von vielen Graden, blieb stehen, ging dann durch einen kleineren Bogen, blieb abermals stehen, um von Neuem einen Bogen noch kleiner als der zweite zu beschreiben. Endlich, nach einer Reihe immer kleinerer und kleinerer Oscillationen gelangte er auf das Maximum seiner Ablenkung.

Beim Oeffnen der Kette kehrte der Zeiger durch ähnliche, aber umgekehrte Schwankungen auf seinen Ausgangspunkt zurück.

Mit einem Zähler, der mir wahrzunehmen erlaubte, dafs Anfang und Ende der Erscheinung in weniger als einer Zeitsecunde vor sich ging, beobachtete ich alle Stillstandszeiten der Nadel, und wiederholte diese Beobachtung an vier Federn von verschiedenen Dimensionen. Ich fand, dafs alle diese Bogen, die von 0° bis 40° gingen, in gleichen Zeiten durchlaufen wurden.

Die Zeit zur Beschreibung eines jeden Bogens betrug bei

der ersten Feder	1″,25
- zweiten -	0 ,95
- dritten -	0 ,94
- vierten -	0 ,77.

Obwohl ich meine Beobachtung dem Scharfsinn der Physiker unterwerfe, werde ich mir eine kurze Erklärung des Phänomens erlauben.

Ich glaube, diese Oscillationen können von der Elasticität der Feder herrühren. Die von einem Strom erregte Wärme wirkt plötzlich und zugleich auf alle Theilchen, giebt also der Feder eine drehende Bewegung, in Folge welcher diese weiter wandert als sie es vermöge der in diesen Augenblick erhaltenen Temperatur thun

Digitized by Google

würde. Sie strebt also zurückzukehren; allein da die störende Ursache immer eine Steigerung der Temperatur zu bewirken sucht, so giebt es eine sehr kurze Zeit des Gleichgewichts zwischen der Ausdehnung und der Rückkehrkraft der Feder. Dieſs verursacht den Ruhepunkt. Hierauf rückt die Feder abermals vor, und dieselben Vorgänge wiederholen sich bis zum Augenblick, da die Temperatur ihr Maximum erreicht.

XV. *Ueber ein Phänomen der Verzweigung elektrischer Ströme.*

In den *Philosophical Transactions* für 1837, in einer Fortsetzung seiner »Beobachtungen über Volta'sche Combinationen«[1]), hat Hr. Daniell eine Erscheinung beschrieben, die so ganz in den Kreis der kürzlich von mir behandelten gehört, dafs ich nicht umhin zu können glaube, sie etwas näher zu betrachten.

Anderweitige Beobachtungen hatten Hrn. D. veranlafst, seine Batterie, eine constante, nach seinem Princip aus neun Zellen von beträchtlicher Gröfse erbaut, mit Hülfe eines Galvanometers zu schliefsen, und während defs ein zweites Instrument der Art successiv mit einer oder der anderen dieser Zellen zu verbinden, um die Richtung des durch dasselbe geleiteten Stroms zu ermitteln. Da fand er denn, dafs dieser partielle Strom in seiner Richtung nicht immer mit dem Hauptstrom überkam, sondern bald bei dieser, bald bei jener Zelle entgegengesetzt lief; ja eine und dieselbe Zelle zeigte ihm

1) Diese Abhandlung ist noch in sofern bemerkenswerth als darin die für die Construction der Ketten mit zwei Flüssigkeiten so überaus nützliche Anwendung der porösen Thongefäfse zum ersten Male vorkommt.

Digitized by Google

eine solche Zweifachheit in der Richtung ihres partiellen Stroms, je nachdem er einen gröfseren oder geringeren Widerstand zwischen die Pole der Batterie eingeschaltet hatte. Bei hinreichender Verringerung dieses Widerstands erlangte der partielle Strom immer gleiche Richtung mit dem Hauptstrom.

Hr. D. hat auf die experimentelle Erforschung dieser Erscheinung eine beträchtliche Mühe verwandt, und wirklich auch die Umstände bei derselben im Allgemeinen ziemlich wohl ermittelt; aber, unbekannt mit der Theorie der Säule, ist es ihm nicht geglückt, sich eine klare Einsicht in das Detail zu verschaffen. Da vielleicht noch mehre Physiker in demselben Falle seyn möchten, so dürfte eine schärfere Auffassung des Phänomens hier nicht am unrechten Ort stehen.

Der Schlüssel zu demselben liegt in den früher (Ann. Bd. LIV S. 179) gegebenen und seitdem mehrmals angewandten Formeln:

$$I = \frac{1}{sr}\left\{\frac{k'}{r'} + \frac{k''}{r''}\right\}$$

$$I' = \frac{1}{sr'}\left\{\frac{k'(sr'-1)}{r'} - \frac{k''}{r''}\right\}$$

$$I'' = \frac{1}{sr''}\left\{\frac{k''(sr''-1)}{r''} - \frac{k'}{r'}\right\}$$

worin k' und k'' die elektromotorischen Kräfte zweier neben einander durch einen gemeinschaftlichen Schliefsdraht verbundener Volta'scher Ketten, und r', r'' ihre Widerstände bezeichnen, ferner r der Widerstand des gemeinschaftlichen Schliefsdrahts ist, und

$$s = \frac{1}{r} + \frac{1}{r'} + \frac{1}{r''}.$$

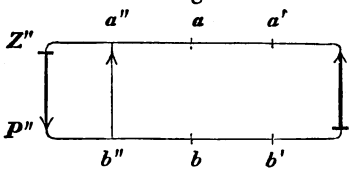
Die erstere Formel ist der Ausdruck für die Stromstärke in dem Schliefsdraht, und gilt, wie die beiden andern, welche die Stromstärke in dem zweiten und dritten Wege des Systems vorstellen, für den Fall, dafs beide Ketten, einzeln wirkend gedacht, einen Strom von

Digitized by Google

gleicher Richtung in diesem Drahte hervorbringen würden. Für den entgegengesetzten Fall hat man der einen, z. B. k', das negative Vorzeichen zu geben, und dann wird also die Formel:

$$I = \frac{1}{sr}\left\{\frac{k''}{r''} - \frac{k'}{r'}\right\}.$$

Dieser Fall ist es, welcher bei der oben erwähnten Erscheinung in Betracht kommt, und daher durch nebenstehende Figur näher verdeutlicht seyn mag. Die stark ausgezogenen Pfeile stellen die beiden Ketten $Z'P'$, $Z''P''$ mit der Richtung der von ihnen erregten Ströme vor, und $a''b''$ ist der gemeinschaftliche Schliefsdraht, von dessen Endpunkten a'' und b'' an die Widerstände r, r', r'' gezählt werden.



Ein Blick auf die Formel lehrt, dafs der Strom in dem Schliefsdraht die positive oder die negative Richtung, d. h. die in der Figur angegebene oder die entgegengesetzte, haben kann, je nachdem $\frac{k''}{r''}$ gröfser oder kleiner als $\frac{k'}{r'}$ ist.

Ist diefs nicht der Fall, so kann man es, ohne an k' und k'' zu ändern, sehr leicht durch eine Veränderung von r' und r'' bewerkstelligen. Verlegt man den Schliefsdraht von $a''b''$ nach $a'b'$ in gröfsere Nähe an $Z'P'$, so wird der Strom in demselben seine Richtung umkehren, und dazwischen wird es eine Lage ab geben, worin derselbe durchaus keinen Strom zeigt. Dasselbe wird erfolgen, wenn man, den Schliefsdraht in seiner Lage lassend, rechts oder links von demselben den Widerstand verringert oder vergröfsert. In beiden Fällen ist, wie ersichtlich, der Widerstand des Schliefsdrahts ohne

Digitized by Google

Einfluſs auf die Richtung des Stroms; er hat nur einen auf die Stärke desselben.

Was so eben von einem System aus zwei Ketten gesagt ist, gilt auch für eine Batterie von beliebig vielen Ketten; nur hat man sich dann zu der einen Kette, z. B. zu der $Z''P''$, noch die übrigen Ketten der Batterie eingeschaltet zu denken. Dadurch behalten die angeführten Formeln die Gestalt:

$$I = \frac{1}{sr}\left\{\frac{K}{R} - \frac{k'}{r'}\right\}$$

$$I' = -\frac{1}{sr'}\left\{\frac{K}{R} + \frac{k'(sr'-1)}{r'}\right\}$$

$$I'' = \frac{1}{sR}\left\{\frac{K(sR-1)}{R} + \frac{k'}{r'}\right\}$$

nur ist:

$K = k'' + k''' + k^{IV} + \ldots$; $R = r'' + r''' + r^{IV} \ldots$

d. h. respective gleich der Summe der elektromotorischen Kräfte und Widerstände aller Ketten, aufser der $Z'P'$, welche die Kraft k' besitzt und durch den Draht vom Widerstand r partiell geschlossen ist; und überdiefs:

$$s = \frac{1}{r} + \frac{1}{r'} + \frac{1}{R}.$$

Die erste Intensität, I, ist die im Drahte $a''b''$ vom Widerstande r; die zweite, I', die in dem andern Zweige $b''Z'P'a''$, und die dritte, I'', welche gleich $I - I'$, die des ungetheilten Hauptstroms der Batterie in $a''Z''P''b''$ [1]).

Auch hier ersieht man sogleich aus der ersten Formel, dafs der Strom in dem die Kette $Z'P'$ partiell ab-

1) Durch Substitution des Werthes von s wird die Intensität des Hauptstroms:

$$I'' = \frac{K(r+r)' + k'r'}{(r+r')R + rr'},$$

welcher Ausdruck, wenn man sich den partiellen Schliefsdraht entfernt, d. h. r als unendlich gesetzt denkt, auf den gewöhnlichen

$$I'' = \frac{K+k'}{R+r'} = \frac{k'+k''+k'''+k^{IV}+\ldots}{r'+r''+r'''+r^{IV}+\ldots}$$

zurückkommt.

Digitized by Google

schliefsenden Drahte $a''b''$ positiv oder negativ seyn, d. h. gleiche oder entgegengesetzte Richtung wie der Hauptstrom haben kann, je nachdem $\frac{K}{R}$ gröfser oder kleiner als $\frac{k'}{r'}$ ist, und dafs man eine Umkehrung jenes Stroms nicht nur eben so gut wie vorhin durch eine zweckmäfsige Aenderung des Widerstandes R bewirken kann, sondern auch mit gleicher Leichtigkeit.

Letzteres kann vielleicht im ersten Augenblick auffallend erscheinen. Erwägt man indefs, dafs die Unterschiede zwischen $k', k'', k''', \ldots r', r'', r''', \ldots$ niemals sehr beträchtlich, gewissermafsen nur zufällig sind, sobald man es, wie bei dem Daniell'schen Versuch mit Ketten gleicher Art zu thun hat, so wird man auch einsehen, dafs der Unterschied zwischen

$$\frac{K}{R} \text{ oder } \frac{k''+k'''+k^{IV}+\ldots}{r''+r'''+r^{IV}+\ldots} \text{ und } \frac{k'}{r'}$$

immer nur klein, und von dem früheren zwischen

$$\frac{k''}{r''} \text{ und } \frac{k'}{r'}$$

nicht erheblich verschieden seyn kann, mithin eine kleine Veränderung von R, so gut wie vorhin von r'' eine Umkehrung des Stroms in $a''b''$ zu bewirken vermag, wiewohl andererseits *aliquot* gleiche Veränderungen von R und r'' erforderlich sind, um in beiden Fällen gleiche Wirkungen hervorzubringen.

Ist jener Unterschied Null, so hat man in dem Draht $a''b''$ auch keinen Strom mehr, und das eben ist ein Beweis von dieser Nullität oder der Gleichheit der einen Kette mit den übrigen; so wie andererseits, wenn die partiell geschlossene Kette einen Strom von negativer, d. h. entgegengesetzter, Richtung mit dem Hauptstrom liefert, gefolgert werden mufs, dafs diese Kette für sich einen stärkeren Strom liefern würde, als zusammen alle übrigen Ketten für sich. Sind sämmtliche Ket-

Digitized by Google

ten der Batterie einander vollkommen gleich, so darf natürlich keine derselben bei partieller Schliefsung einen Strom liefern.

Dieselben Erscheinungen können sich auch zeigen, wenn zu der einen Kette, z. B. zu der $Z''P''$, noch mehre *neben* ihr in den Kreis eingeschaltet werden. Sind alle diese Ketten von gleicher Richtung wie $Z''P''$, so hat man für die Stromstärke im Drahte $a''b''$ die Formel:

$$I=\frac{1}{sr}\left\{\left(\frac{k''}{r''}+\frac{k'''}{r'''}+\frac{k^{IV}}{r^{IV}}+\ldots\right)-\frac{k'}{r'}\right\}$$

worin:

$$s=\frac{1}{r}+\frac{1}{r'}+\frac{1}{r''}+\frac{1}{r'''}+\frac{1}{r^{IV}}+\ldots$$

Diese Formel führt zu ganz analogen Schlüssen wie die entsprechende der vorherigen, zeigt aber auch, 1) dafs nun selbst im Fall einer vollkommenen Gleichheit aller Ketten noch ein positiver Strom in $a''b''$ entsteht, und 2) dafs zur Umkehrung dieses Stroms ein weit gröfseres Uebergewicht der Kette $Z'P'$ erforderlich ist als früher.

Die von Hrn. Daniell beobachtete Erscheinung kommt im Wesentlichen mit der überein, welche seit langer Zeit an der gemeinen Zink-Kupfer-Kette bekannt ist, und bei uns zu so vielen Verhandlungen Anlafs gegeben hat [1]); nur wird sie hier durch die sogenannte Polarisation so verwickelt, dafs es, wenigstens für jetzt, nicht möglich ist, sie in genügender Weise theoretisch zu behandeln.

Poggendorff.

1) Zuletzt noch seitens Henrici in den Ann. Bd. LIII S. 284.

XVI.

Digitized by Google

XVI. *Ueber die Erscheinungen bei einer freien und der Wirkung der Schwerkraft entzogenen Flüssigkeit; von J. Plateau.*

(Aus dem *Bullet. de l'acad. de Bruxelles, T. IX p.* 17.)

Dem Verf. gelang es, einer flüssigen Masse von grofsem Volum freie Beweglichkeit und Unabhängigkeit von der Wirkung der Schwerkraft zu ertheilen, indem er ein fettes Oel inmitten eines Gemisches von Wasser und Alkohol von zweckmäfsigem Verhältnisse brachte. Einerseits liegt nämlich die Dichtigkeit der fetten Oele zwischen denen von Alkohol und Wasser, und andererseits mengen sie sich nicht mit einem Gemisch aus diesen Flüssigkeiten. Durch zweckmäfsige Abänderung des Verhältnisses von Wasser und Alkohol kann man demnach die Dichtigkeit des Gemisches genau dem des darin gebrachten Oeles gleich machen. Diefs bleibt also schweben und ist der Wirkung der Schwerkraft gänzlich entzogen, da es weiter nichts thut als die Stelle einer gleichen Masse der umgebenden Flüssigkeit einzunehmen. Es kann demnach frei seinen eigenen Anziehungen gehorchen, so wie den übrigen Kräften, die man darauf einwirken lassen will. Der Verf. beschreibt eine Reihe einfacher, aber zur Erlangung des Zweckes nothwendiger Vorsichtsmafsregeln. Man erhält sonach das auffallende Schauspiel einer bedeutenden Flüssigkeitsmasse im Zustande freier Schwebung, in welchem sie dann natürlich eine vollkommene Kugelform besitzt.

Man kann auch umgekehrt verfahren, d. h. ein gewisses Quantum des alkoholischen Gemisches in das Oel schütten. Man erhält dann eine Kugel von diesem Gemische inmitten des Oels.

Der Verf. hat diese flüssigen Massen anderen Kräf-

Digitized by Google

ten als die inneren unterworfen und zuvörderst der Centrifugalkraft. Läfst man mittelst eines dazu geeigneten Apparats (den der Verf. beschreibt) die Oelkugel langsam rotiren, so sieht man dieselbe an den Polen sich abplatten, und an dem Aequator aufschwellen. Steigert man aber die Rotationsgeschwindigkeit hinreichend, so sieht man die Masse sich in der Rotationsaxe aushöhlen, und endlich in einen grofsen Ring übergehen.

Hierauf untersuchte der Verf. die Capillarwirkungen. Wenn eine Flüssigkeit vermöge capillarer Kräfte in einer Röhre aufsteigt, so wird das Steigen durch das Gewicht der gehobenen Masse begränzt. Wenn man aber die Flüssigkeit der Wirkung der Schwerkraft entziehen kann, so wird sie bis zu oberst der Röhre steigen müssen, wie lang und weit diese auch sey, abgesehen dabei jedoch von den kleinen Widerständen der Reibung und der Klebrigkeit der Flüssigkeit. Die Erfahrung bestätigt diefs vollkommen. Richtet man es so ein, dafs die Oelkugel in der Flüssigkeit, in welcher sie schwimmt, zuvörderst den Boden einnimmt, und steckt dann in sie das untere Ende einer senkrecht gehaltenen Glasröhre, welche inwendig wohl mit Oel benäfst ist, und mit ihrem oberen Ende über die freie Oberfläche des alkoholischen Gemisches hinausgeht, so steigt das Oel langsam bis zu oberst dieser Röhre, wenn auch Länge und Durchmesser derselben beträchtlich sind. Bei dem Versuche des Verfassers hatte die Röhre einen inneren Durchmesser von etwa einen Centimeter (4,4 Par. Lin.) und eine Länge von 11 Centimetern (48,8 Par. Lin.)

Auch diese Versuche erfordern, wenn sie gelingen sollen, gewisse Vorsichtsmafsregeln, deren Detail man in der Abhandlung findet. Der Verf. beschreibt noch einige andere Versuche, und schliefst mit der Bemerkung, dafs man aus den angegebenen Thatsachen ein an Einfachheit und Empfindlichkeit die bekannten übertreffendes Verfahren zur Entdeckung von Verfälschungen

Digitized by Google

der fetten Oele herleiten könne. Ist nämlich eine Oelkugel in einem alkoholischen Gemisch zur Schwebe gebracht, so bedarf es nur der geringsten Veränderung in der Dichtigkeit des Oels oder des umgebenden Gemisches, um die Kugel steigen oder sinken zu lassen. Legt man z. B. die Hände von aufsen an die Flasche, welche das ganze System enthält, so sieht man, nach wenigen Secunden, die Kugel anfangen zu sinken, was herrührt von der fast unmerklichen Dichtigkeitsverringerung, welche das umgebende Gemisch durch diese schwache Temperatur-Erhöhung erfahren hat. Hienach steht zu glauben, dafs der Zusatz einer sehr geringen Menge eines fremden Oels von anderer Dichtigkeit wird hinreichen müssen, das zu prüfende Oel in derselben Flüssigkeit, in welcher es im Zustande der Reinheit und bei einer bestimmten Temperatur schweben blieb, aus dem Gleichgewicht zu bringen. Der Gegenstand erfordert übrigens eine directe Prüfung, die vorzunehmen der Verf. Willens ist.

XVII. *Untersuchung über die Metallsäuren; von E. Frémy.*

(*Compt. rend. T. XIV p.* 442.)

Bei einer allgemeinen Untersuchung der Metallsäuren habe ich neue Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff aufgefunden, und neue, durch ihre schönen Krystallformen merkwürdige Salze erhalten. Man kann die Metallsäuren in zwei Klassen theilen. In die erste gehören die, welche aus unmittelbarer Vereinigung der Metalle mit Sauerstoff entspringen, und sich in der Kälte in Alkalien lösen; in die zweite aber diejenigen, welche sich bilden, wenn ein Metalloxyd dem gleichzeitigen Einflufs eines Alkalis und eines oxydirbaren Körpers ausgesetzt wird.

Digitized by Google

Die durch diese beiden Verfahren hervorgebrachten Metallsäuren zeigen in ihren Eigenschaften wesentliche Verschiedenheiten. Die ersteren sind im Allgemeinen stabil, und bilden mit Basen wohl bestimmte und krystallisirbare Salze; die anderen dagegen sind leicht zersetzbar und verlieren ihren Sauerstoff unter schwachen Einflüssen.

Um ein Beispiel von Säuren der ersten Klasse zu geben, wähle ich die höchste Oxydationsstufe des Zinns, welche den Namen *Zinnsäure* bekommen hat. Und, um die Säure zweiter Klasse zu charakterisiren, habe ich eine neue Verbindung des Eisens mit Sauerstoff, welche ich *Eisensäure* nenne, studirt. Indem ich hier die Säuren zweier wichtigen Metalle als Beispiel nehme, wollte ich das Daseyn ähnlicher Verbindungen bei weniger bekannten Metallen andeuten.

Ich beginne mit der Eisensäure. Die von mir zur Darstellung der eisensauren Salze angewandten Methoden habe ich in meiner Abhandlung auseinandergesetzt. Ich zeige, dafs man die Verbindungen der Eisensäure mit Basen sowohl auf nassem als auf trocknem Wege erhalten kann. Die Methoden des trocknen Weges kommen sämmtlich darauf zurück, dafs man Kaliumhyperoxyd mit Eisenoxyd glüht, in einem Gefäfs, das keine Einwirkung auf das eisensaure Salz ausübt. Das leichteste Verfahren zur Darstellung des eisensauren Kalis auf trocknem Wege besteht darin, dafs man auf Eisenfeilicht, das zuvor geglüht worden, gepulverten und getrockneten Salpeter schüttet, auf 5 Grm. des ersten 10 Grm. des letzteren. Man erhält eine röthliche Masse, die grofse Mengen von eisensaurem Kali enthält. Auf nassem Wege bereitete ich eisensaures Kali durch Benutzung der schönen Versuche des Hrn. Berthier über die Einwirkung des Chlors auf die Metalloxyde; ich liefs nämlich in eine sehr concentrirte Lösung von Kali, die Eisenoxydhydrat schwebend enthielt, Chlorgas streichen. Bei dieser Gelegenheit verbreite ich mich detaillirt über

Digitized by Google

die Wirkung, die das Chlor auf sehr concentrirte Kalilösung ausübt. Ich zeige, dafs sich in diesem Falle kein Chlorat und Chlorid von Kalium bildet, wie man gemeiniglich glaubt, sondern eine eigenthümliche Verbindung welche ich *Chlorkali* (*potasse chlorée*) nenne, und welche die Eigenschaft besitzt, bei geringer Temperatur zu zerfallen, in Chlorkalium, Sauerstoff und Kali. Es ist dieser Körper, welcher, bei Einwirkung auf Eisenoxydhydrat, dasselbe in eisensaures Kali umwandelt. Ich verweise in meiner Abhandlung auf den Vortheil, den man, zur Darstellung neuer Verbindungen von Metallsäuren mit Basen, aus dem Chlorkali ziehen kann. Ich nenne einige Anwendungen und zeige z. B. dafs das Kupferoxyd sich unter Einflufs des Chlorkalis in eine Verbindung von Kali mit einer neuen Metallsäure, *Kupfersäure*, umwandelt.

Uebrigens war es nicht mein Zweck, die Einwirkung des Chlors auf die Alkalien speciell zu untersuchen; das kommt mit Recht den Chemikern zu, die in neuerer Zeit Abhandlungen über diesen so interessanten Gegenstand veröffentlicht haben.

Hierauf gehe ich zu den Eigenschaften der eisensauren Salze über; ich zeige, dafs Wärme, Gegenwart von organischen Substanzen, fein zertheilten Körpern, diese Salze zersetzen kann, und dafs diese Reactionen analog sind denen, die das oxydirte Wasser unter gleichen Umständen darbietet. Ich weise nach, dafs die Eisensäure die Zusammensetzung FeO_3 besitzt, sie also neben die Chrom-, Mangan- Schwefelsäure u. s. w. zu stellen ist. Ich zeige durch Analysen, dafs die auf nassem und auf trocknem Wege dargestellten eisensauren Salze genau gleiche Zusammensetzung haben, dafs aber die letzteren häufig gemengt sind mit salpetrigsauren Salzen, die im Moment der Zersetzung der eisensauren Salze eine gewisse Menge Sauerstoff aufnehmen und in salpetersaure übergehen.

Endlich führe ich alle Versuche an, die ich gemacht,

Digitized by Google

um eine sauerstoffreichere Säure als die Eisensäure, oder ein dem Manganhyperoxyd und Doppeltschwefeleisen entsprechendes Oxyd darzustellen. Ich spreche dann von der Einwirkung des Bariumbioxyds auf das Eisensesquioxyd, und zeige, dafs sich in diesem Falle eine Verbindung von Eisen und Sauerstoff zu bilden scheint, die zwischen dem Eisensesquioxyd und der Eisensäure zu liegen scheint.

Das sind die verschiedenen Aufgaben, die ich im ersten Theil meiner Abhandlung behandelt habe. Der zweite Theil ist der Untersuchung der *Zinnsäure gewidmet.*

Ich beginne damit, an die verschiedenen über diese Säure veröffentlichten Arbeiten zu erinnern, und verweile vor allem bei den so merkwürdigen Versuchen von Berzelius, so wie bei den so richtigen Bemerkungen von Gay-Lussac. Ich spreche auch von einer Notiz, die Graham in das Liebig'sche Journal eingerückt hat, um die von Berzelius beschriebenen Abänderungen der Zinnsäure zu erklären. Die ersten Versuche, welche ich über die Zinnsäure machte, bezweckten, die wahre Rolle auszumitteln, welche diese Säure in den Verbindungen spielt. Die Meinung der Chemiker ist in dieser Beziehung noch getheilt. Mufs man nämlich die Zinnsäure als eine Säure oder als eine Base betrachten, oder kann sie abwechselnd die Rolle der einen oder andern spielen? Diese Fragen waren es, welche ich zu beantworten suchte.

Alle Proben, denen ich die Zinnsäure unterwarf, haben mir bewiesen, dafs sie in keinem Fall als eine Base betrachtet werden kann. Zieht man sie z. B. aus dem Zinnchlorid, indem man dieses durch ein unlösliches Carbonat zersetzt, so fällt eine Säure nieder, die alle Eigenschaften einer Säure wohl ausgeprägt enthält, und in diesem Zustand selbst Lackmuspapier röthet. Zinnchlorid, mit kohlensaurem Kali behandelt, läfst keine Zinn-

Digitized by Google

säure fallen, sondern zinnsaures Kali, welches unter diesem Umstande unlöslich wird. Als ich hierauf die Verbindungen der Zinnsäure mit Säuren untersuchte, fand ich, dafs diese Verbindungen nicht als Zinnhyperoxydsalze betrachtet werden dürfen, sondern als Verbindungen von Zinnsäure mit Säuren. Bekanntlich hat die Chemie viele Verbindungen von Säuren zu Doppelsäuren aufzuweisen. Endlich erinnere ich an die so schlagenden Versuche von Chevreul. Derselbe hat gezeigt, dafs Zinnsäure, mit dem Farbstoff des Campechesalz zusammengebracht, sich wie eine Säure verhält, während die eigentlichen Metalloxyde, und selbst das Zinnoxydul, als Basen reagiren. Die höchste Oxydationsstufe des Zinns mufs also immer als Säure betrachtet werden.

Nach Untersuchung dieses ersten Punktes in der Geschichte der Zinnsäure, schreite ich zum Studium der Eigenschaften dieser Säure. Die ersten Versuche, welche ich beschreibe, dienen zur Einsicht in die Ursache der Abänderungen, welche diese Säure darbietet. Diese auf andere Metallsäuren anwendbare Aufgabe zu lösen, war wichtig, wegen ihrer Allgemeinheit und der Arbeiten von Berzelius, zu denen sie Anlafs gegeben hat.

Da meine Versuche beweisen, dafs die beiden Abänderungen der Zinnsäure besondere Säuren darstellen, so habe ich denselben besondere Namen gegeben. Ich lasse der Säure, die sich durch Salpetersäure bildet, den Namen *Zinnsäure*, und nenne die, welche man aus dem Zinnchlorid erhält, *Metazinnsäure*.

Durch Bestimmung des Wassergehalts dieser beiden Säuren im isolirten Zustande, fand ich, dafs die Metazinnsäure wasserhaltiger ist als die Zinnsäure. Da diese beiden Säuren nur durch gewisse Proportionen Wasser verschieden sind, so begreift man, dafs eine gelinde Austrocknung die Metazinnsäure in Zinnsäure umwandeln könne. Indem ich auf diese Säuren die sinnreichen Ideen von Graham über die Phosphorsäure anwandte, mufste

Digitized by Google

ich glauben, dafs die Stannate nur durch ihr Verhältnifs an Base von den Metastannaten abweichen. Und diefs hat auch die Analyse bewiesen; denn wenn man die neutralen Stannate durch die Formel $Sn_3O_6.MO$ bezeichnet, haben die Metastannate die Zusammensetzung

$$Sn_3O_6.3MO.$$

Mithin mufs nach dieser Hypothese, die ich ausführlich in meiner Abhandlung erörtere, die Zinnsäure als eine monobasische und die Metazinnsäure als eine tribasische Säure angesehen werden. Die Beziehung, die zwischen der Zusammensetzung der zinnsauren Salze und der der metazinnsauren stattfindet, erklärt eine sonderbare, von mir beobachtete Thatsache, nämlich dafs die zinnsauren Salze, durch Erhitzung mit einem Ueberschufs von Alkali, sogleich in metazinnsaure verwandelt werden. Man erhält die zinnsauren, indem man Zinnsäure, bereitet durch Glühen (*rougir*) von Salpetersäure mit Zinn, kalt in Alkalien löst. Die metazinnsauren Salze lassen sich auf zwei verschiedene Weisen bilden: 1) durch Auflösung der Metazinnsäure, die aus Zinnchlorid mittelst eines unlöslichen Carbonats gewonnen ist, in Alkalien und 2) durch Glühen der Zinnsäure mit einem Ueberschufs an Alkali in einem Silbertiegel. Metazinnsaures Kali und Natron krystallisiren leicht. Diese Verbindungen geben den best ausgeprägten Salzen in nichts nach, und stellen vielleicht die schönst krystallisirten unter den Zinnsalzen dar.

Das Studium der Zinnsäure hat mich eine Oxydationsstufe des Zinns entdecken lassen, die zwischen dem Oxydul und der Säure liegt, und nicht mit dem neuerlich von Fuchs entdeckten Sesquioxyd zu verwechseln ist. Diese Verbindung erhält man, wenn Zinnsäure kalt mit Zinnchlorür behandelt wird. Die Säure nimmt sogleich eine schön orangengelbe Farbe an, und es bleibt reine Chlorwasserstoffsäure gelöst. Dieser Körper, dessen Eigenschaften ich in meiner Abhandlung angebe, mufs als ein zinnsaures Zinnoxydul betrachtet werden; es ent-

Digitized by Google

spricht dem molybdänsauren Molybdänoxyd (dem blauen Molybdänoxyd), wolframsauren Wolframoxyd, chromsauren Chromoxyd, u. s. w. Die Leichtigkeit, mit welcher sich die Zinnsäure durch Zinnchlorid gelb färbt, kann in manchen Fällen als ein Kennzeichen dieser Säure betrachtet werden.

Endlich habe ich die Zersetzung der zinnsauren Salze bei Erwärmung untersucht, und bin, bei Ausdehnung dieser Versuche auf andere Metallsalze, zu dem allgemeinen Schlufs gekommen, dafs gewisse Oxydationsstufen der Metalle nur als Hydrate Säuren sind, und dafs dann das Wasser nicht, wie bei andern Säuren, durch Basen ausgetrieben wird, sondern als Bestandtheil in die Salze eingeht. Entwässert man die Säure, während sie in der Verbindung ist, durch Erwärmung, so verliert sie die Fähigkeit, sich mit Basen zu vereinigen, und fällt im wasserfreien Zustande nieder.

XVIII. *Ueber die Form und optischen Constanten des Anhydrits;*
von Prof. W. H. Miller in Cambridge.

Die folgenden Werthe der Winkel zwischen den Normalen der Flächen des Anhydrits ergaben sich durch Messungen an blofs einem Krystall, dem einzigen, den ich mir verschaffen konnte, der alle Formen, mit Ausnahme derer der Spaltung, zeigte. Die Flächen waren ausnehmend matt, und daher konnte als Signal, beim Messen mit dem Reflexionsgoniometer, nur das von einem Planspiegel durch eine kleine Oeffnung geworfene Sonnenlicht benutzt werden. Die solchergestalt erhaltenen Resultate können nicht sehr genau seyn; doch kommen sie der Wahrheit sicher weit näher als die von Haüy gegebe-

Digitized by Google

nen, welche von allen späteren mineralogischen Schriftstellern angenommen zu seyn scheinen.

Die Spaltbarkeit ist am vollkommensten parallel den Flächen *m*, *t*, etwas weniger vollkommen parallel der, gewöhnlich etwas rauhen Fläche *p*, und noch weniger parallel den Flächen *r*. Die Fläche *s* ist den Zonen *m*, *t*, *o*, *p* gemein. (S. Fig. 33 Taf. I.)

mt	90° 0′	*tr*	48° 18′	*tf*	72° 56′	*mo*	55° 50′
tp	90 0	*rp*	41 42	*po*	51 51	*mn*	36 23
mp	90 0	*to*	56 36	*pn*	63 43	*mf*	26 10
ps	90 0	*tn*	66 45	*pf*	70 47	*ms*	44 25.

Die Symbole der einfachen Formen sind:

t [100]	*m* [001]	*r* [110]	*n* [112]
p [010]	*s* [101]	*o* [111]	*f* [113].

Die optischen Axen liegen in einer Ebene parallel den Flächen *m* und machen Winkel von 21° 46′ mit der Normale auf *p*. Die Verhältnisse der Geschwindigkeit des Lichts in Luft zu dessen Geschwindigkeit in dem Krystall sind 1,571 ; 1,576 ; 1,614 für Strahlen in Ebenen parallel mit *t*, *m*, *p*, und polarisirt respective in diesen Ebenen. (*Phil. Mag. Ser. III Vol. XIX p.* 178.)

XIX. *Vorkommen von Platin und Diamanten auf Borneo.*

Das Vorkommen des Platins im moluckischen Archipel ist wenig bekannt, und dafs dieses Metall dort wirklich in grofser Menge gewonnen wird, mag Vielen zu erfahren ganz neu seyn [1]). Genaue Nachrichten aber über diese Gewinnung haben wir vom Dr. Ludwig Horner erhalten, einem in Batavia verstorbenen Sohne des be-

1) Sonst ist dieſs edle Metall im südlichen Asien bisher nur noch in Ava vorgekommen. S. Ann. Bd. XXXIV S. 380. *P.*

Digitized by Google

rühmten Astronomen und Weltumseglers Horner in Zürich. Diese Nachrichten verdienen bekannter zu seyn. Er giebt sie in den: *Verhandelingen van het Bataviaasch Genootschap van Kunsten en Wetenschappen. XVII Deel. Batavia* 1839, *p.* 89. In der südöstlichsten Spitze von Borneo, welche *Tanah Laut* (Seeland) genannt wird, endigt sich eine, ostwärts den Lauf des grofsen Flusses von Banjermassing begleitende Gebirgskette, die bis nördlich vom Aequator verfolgt worden ist. Das letztere südliche Stück des Gebirges wird das Ratoosgebirge genannt, dessen höchster Gipfel 3168 Par. Fufs über das Meer sich erhebt, gröfstentheils von Serpentin, Diorit und Gabbro gebildet. Die Thäler und der Fufs dieser Berge werden von einer mächtigen Schicht von rothem Thon bedeckt, in welcher sich eine, nicht scharf begränzte Schicht von weifsen Quarzgeschieben befindet. In den Thälern liegt dieser rothe Thon 10 bis 20 Fufs hoch, und die Schicht der Quarzgerölle ist 1 bis 4 Fufs dick. Sie ist es, welche in ungemein kleinen Blättchen das Gold enthält, zugleich mit einer grofsen Menge Magneteisensteinkörner und überall auch mit kleinen Körnern von Platin, von Iridium und Osmium, nicht aber von Palladium. Die Schichten ruhen unmittelbar auf Serpentin, und sind offenbar aus ihm entstanden; der rothe Thon aus der Gebirgsart selbst, das edle Quarzgeröll aus den Quarzgängen, welche überaus häufig den Serpentin durchsetzen. Das ist im District von *Poelo* (Pulo) *Arij*, wo 150 Chinesen jährlich 750 Taël [1]) Gold auswaschen, zu 45000 holländ. Gulden Werth.

Die Diamantgruben liegen etwas nördlicher, doch auch an der Westseite des Ratoosgebirge: ebenfalls findet sich hier eine rothe Thonschicht über die Fläche verbreitet, 6 bis 7 Faden (*vademen*) hoch, und darunter erscheint eine Lage ein »*vadem*« hoch von Quarzgeschieben, oder Syenit- und Dioritstücken, seltener auch

1) Ein Taël ist 2 Unzen.

Digitized by Google

von Mergel mit noch lebenden Muscheln (*ostraea cardium*). In dieser Lage sind die Diamanten zerstreut, zugleich mit Magneteisensand, mit Gold- und Platinschüppchen und mit kleinen Stücken von gediegenem Eisen. Als das sicherste Zeichen der Anwesenheit von Diamanten erscheinen hier kleine schwarze Quarzstücke, mit eingesprengtem Schwefelkies und Platinblättchen, welche man »Batoe (Batu) Timahan« oder »Batoe Parak Jatan« nennt.

Zugleich mit den Diamanten wird eine nicht unbedeutende Menge von Gold und Platin abgeschieden. Viertausend Arbeiter sind mit diesem Waschen allein in den Districten von Goenong (Gunong) Lawak, Tapang und Oedjong Moerung (Udjong Murong) beschäftigt.

Das Vorkommen des Platins in dieser Gegend ist von Hrn. Hartmann im Jahr 1831 bekannt gemacht worden, als er noch Resident von Banjermassing war. Man hat aber bisher noch von seiner Entdeckung keinen Vortheil gezogen, und noch immer wird das Platin als Paddengold und als völlig unnütz weggeworfen. Es ist aber sicher, dafs mit dem Golde stets der zehnte Theil von Platin ausgewaschen wird. Ist nun das Ausbringen von Poelo Arij im Ganzen 1000 Taël Gold, so erhält man zugleich 100 Taël Platin, und rechnet man für das Ausbringen der Wäschen der Sultane höher am Gebirge gegen den Aequator vier Mal so viel, als das von Poelo Arij, so werden jährlich auf Borneo's Südostküste 500 Taël Platin ausgewaschen und *weggeworfen*. Dazu kommt noch, was an der Westküste ebenfalls unbenutzt bleibt. Nach Crawfurd (*Hist. of the Ind. Arch. III. p.* 482) beträgt die gesammte Goldausbeute in den Gruben in den chinesischen Kolonien von Mandoor und Montrado, an Borneo's Westküste, ungefähr 88632 Unzen, wovon der zehnte Theil oder etwa 8000 Unzen oder 4000 Taël aus Platin besteht. Es ist also wahrscheinlich noch zu wenig, wenn man behauptet, dafs auf ganz Borneo jähr-

Digitized by Google

lich 5000 Taël oder 10000 Unzen, d. h. 625 Pfund Platin verloren gehen.

XX. *Ueber die Gestalt der Erde.*

Im 42. Bande dieser Annalen (S. 622) haben wir die Resultate einer von Bessel nach den zehn zuverlässigsten Gradmessungen unternommenen Berechnung der Erdgestalt mitgetheilt. Die Dimensionen dabei wurden im Metermaafs ausgedrückt. Seitdem hat Puissant gefunden, dafs in der Berechnungsart, welche i. J. 1808 angewandt wurde, um die Entfernung der Parallelen von Montjouy und Mola (auf Formentera) aus den Beobachtungen von Biot und Arago herzuleiten, ein Fehler begangen worden ist. Diese Entfernung, die früher $=153605{,}77$ Toisen angegeben wurde, wird, nach neuer Berechnung von Puissant und von einer aus Mathieu, Largeteau und Daussy zusammengesetzten Commission, gegenwärtig respective $153674^{T},01$: $153672^{T},39$; $153674^{T},48$; $153675^{T},66$, also von $66^{T},62$ bis $69^{T},89$ gröfser. (*Compt. rend.* 1841, *T. XII p.* 1176.)

»Wäre dieser Fehler nicht begangen, sagt Bessel in einer neueren Nummer (No. 438) der »*Astronomischen Nachrichten*,« so würde die Länge des Meters, deren Bestimmung die nähere Veranlassung der grofsen, als Beitrag zur Bestimmung der Figur der Erde immer denkwürdig bleibenden Unternehmung war, mehr als 0,01 Lin. gröfser festgestellt worden seyn, als wirklich geschehen ist. Dieser Einfluſs hat jedoch kaum noch ein Interesse, da das Meter die anfangs beabsichtigte Bedeutung in keinem Falle haben und wirklich nichts anders seyn kann, als ein, zwar nach einer gewissen Absicht gewählter, aber dennoch innerhalb engerer oder weite

Digitized by Google

rer Gränzen willkührlicher Theil der *Toise de Pérou* [1]). Allein da die französische Gradmessung zur Bestimmung der Abmessungen des Erdsphäroïds den wichtigen Beitrag liefert, welcher ihrer Ausdehnung angemessen ist, so wird jetzt nöthig, das aus den vorhandenen, zuverlässiger erscheinenden Messungen von Meridianbögen gezogene Resultat dieser Art, welches ich in No. 333 der *Astr. Nachr.* bekannt gemacht habe, durch Berücksichtigung des Fehlers zu verbessern.«

Der berühmte Astronom geht nun in's Detail seiner neuen Rechnungen und gelangt dann am Ende, in Bezug auf das den zuverlässigsten Gradmessungen am besten entsprechende Erdsphäroïd, zu folgenden Resultaten:

Grofse Axe $a = 3272077{,}14$ Toisen

Kleine Axe $b = 3261139{,}33$ -

$$\frac{a}{b} = \frac{299{,}1528}{298{,}1528} \qquad \frac{a-b}{a+b} = 0{,}0016741848$$

Länge eines Meridiangrades, dessen mittlere Polhöhe $= \varphi$ ist:

$$57013^{T},109 - 286^{T},337 \cos 2\varphi + 0^{T},611 \cos 4\varphi - 0^{T},001 \cos 6\varphi,$$

Länge eines Grades des Parallels:

$$57156^{T},285 \cos \varphi - 47^{T},825 \cos 3\varphi + 0^{T},060 \cos 5\varphi,$$

Länge des mittleren Meridiangrades:

$57013^{T},109$ mit mittl. Fehler $\pm 2^{T},8403$,

Länge des Erdquadranten (welche nach anfänglicher Absicht 10000000 Meter seyn sollte, und nach Bessel's früherer Rechnung 10000565,278 Meter war):

5131179,81 Toisen $= 10000855{,}76$ Meter,

mit dem mittleren Fehler $\pm 498{,}23$ Meter.

1) Vergl. Schumacher's Jahrbuch für 1840, S. 142.

Digitized by Google

XXI. *Notizen.*

1) Brewster's *Verbesserung des Polarisations-Mikroskops.* — Sie besteht darin, dafs das analysirende Prisma oder Rhomboëder unmittelbar hinter dem Objectiv, auf Seite des Auges, angebracht ist. Damit verschwindet die grofse Unbequemlichkeit, welche mit Anbringung dieses Prisma zwischen dem Ocular und dem Auge verbunden ist, und welche mehre geschickte Beobachter veranlafst hat, dasselbe als Zerleger zu verwerfen und dafür eine Turmalinplatte zu nehmen, die aber zu allen Beobachtungen, wo Farben zu unterscheiden sind, ganz unbrauchbar ist. Das analysirende Prisma bleibt unverrückt mit dem Mikroskop verbunden, und hat eine von dessen Körper unabhängige Rotationsbewegung. (*Report of the tenth Meeting of the british Associat. etc. Notes p.* 10.)

2) *Blaue Sonne.* — Dr. W. A. Harvey berichtet dem Sir Brewster ein auffallendes Beispiel von blauem Sonnenschein, das er früher auf den bermudischen Inseln erlebt. Es war am 10. Aug, 1831, an dem Tage, da Barbadoes kurz vor Mitternacht durch einen furchtbaren Orkan verwüstet ward. An diesem Tage, in dessen Verlauf sich auch über Bermuda schwere Wolkenmassen ansammelten und zuletzt in einem heftigen Gewitter entluden, schien in der Frühe die Sonne so blau, dafs jeder Gegenstand ein bleiches blaues Ansehen hatte. Colonel Reid, Gouverneur der bermudischen Inseln (derselbe, dem wir ein schätzbares Werk über die westindischen Stürme verdanken) setzt hinzu, das Phänomen komme dort so häufig vor, dafs Jedermann damit bekannt sey. (*Rep. of the tenth Meet. etc. p.* 11.)

3) *Drehungsrichtung der Wasserhosen.* — Vor drei Tagen, schreibt Colonel Reid unter dem 17. Aug. 1839

Digitized by Google

an Brewster, hatte ich eine schöne Gelegenheit eine Wasserhose vor (*under*) meinem Hause zu beobachten, und da konnte ich mit einem Fernrohr deutlich sehen, dafs die Oberfläche des Meeres rotirte wie der Zeiger einer Uhr. Dieselbe Beobachtung wurde auf der Telegraphen-Station, nahe dem Regierungsgebäude, gemacht. Diefs ist in nördlicher Breite das fünfte wohl beglaubigte Beispiel einer Drehung in dieser Richtung. (*Ibid. p.* 11.)

4) *Saurer Regen am Vesuv.* — Ich kann diesen Brief nicht schliefsen, schreibt Hr. Pilla an Hrn. E. de Beaumont im vergangenen Mai, ohne nicht Ihnen Neues von unserem Vulkan zu berichten. Der Krater verhält sich ruhig, aber er arbeitet an der Bildung verschiedener Substanzen. Anfangs stöfst er grofse Mengen Dampf aus, sehr beladen mit Salzsäure, was zu einem eigenthümlichen, wenig bekannten Phänomen Veranlassung giebt. Wenn sich nämlich eine Wolke dieses Dampfes in der Luft verbreitet hat und es fällt Regen durch dieselbe, so wird er sauer, und verbrennt die Früchte des Feldes, auf die er fällt. Seit zwölf Jahren habe ich nur zwei Mal Gelegenheit gehabt diese Erscheinung zu beobachten. (*Compt. rend. T. XII p.* 997.)

5) *Galvanoplastische Nachbildung eines getheilten Mefsinstruments.* — Hr. Peyré, Profess. zu Versailles, hat der Pariser Academie ein solches Nachbild übersandt, und er bemerkt in dem Begleitschreiben, dafs die Theilung nicht nur mathematisch genau der des Originals gleich sey, sondern letztere auch nicht im Mindesten gelitten habe. Er glaubt, man könne auf diese Weise von Einem gut getheilten Kreise eine unendliche Anzahl Copien anfertigen. (*Compt. rend. T. XIV p.* 73. — Die Theilung würde indefs doch immer wohl nur auf Kupfer übertragen werden können, und dann fragt es sich noch, ob nicht beim Ablösen der Copie ein Verbiegen derselben zu befürchten sey. *P.*)

Digitized by Google

1842. ANNALEN No. 4.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LV.

I. *Ueber die Einwirkung des Wassers auf die alkalischen Schwefelmetalle und auf die Haloïdsalze; von Heinrich Rose.*

Die Thatsache, dafs die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden sich nicht unzersetzt im Wasser auflösen, sondern durch dasselbe in Sulphhydrüre (Sulphhydrate) und in Oxyde zersetzt werden, macht es wahrscheinlich, dafs bei der Auflösung der Schwefelverbindungen der alkalischen Metalle in Wasser etwas Aehnliches stattfinden könne.

Berzelius, dem wir die genaue Kenntnifs von der Zusammensetzung der alkalischen Schwefelmetalle verdanken, hat in seiner bekannten Abhandlung über diesen Gegenstand die Fragen vielseitig erörtert, ob bei der Auflösung der alkalischen Schwefelmetalle das Wasser vom Schwefel und dem alkalischen Metalle zerlegt, oder ob das Schwefelmetall unverändert im Wasser aufgelöst wird, und der Schwefelwasserstoff, welchen Säuren aus der Auflösung entwickeln, sich erst in dem Augenblick, wenn das alkalische Metall durch die Einwirkung der Säure oxydirt wird, bildet.

Nachdem er indessen die Gründe für beide Ansichten entwickelt hat, schliefst er mit den Worten: »Je mehr man die Betrachtungen über diesen Gegenstand ausdehnt, desto mehr findet man die Schwierigkeit, einer von diesen Erklärungen einen bestimmten Vorzug zu geben, und es dürfte gegenwärtig das Beste seyn, beide zu studiren und mit der Entscheidung zu warten.«

Später scheint Berzelius der Ansicht, dafs das Schwefelkalium sich unzersetzt im Wasser auflöse, aus

Digitized by Google

dem Grunde den Vorzug zu geben, weil man im entgegengesetzten Falle eben so viele Schwefelwasserstoffsäuren annehmen müfste, als das Kalium Schwefelungsstufen hat [1]). Auch müfste, meint er, jedes elektronegative Schwefelmetall, das mit dem ersten Schwefelkalium eine im Wasser auflösliche Verbindung darstellt, bei der Auflösung im Wasser eine eigene Wasserstoffsäure bilden, die aus einem elektronegativen Metall, Schwefel und Wasserstoff zusammengesetzt wäre.

Diejenigen Chemiker, welche annehmen, dafs die Chlormetalle bei ihrer Behandlung mit Wasser dasselbe zersetzen, nehmen auch etwas Aehnliches bei den im Wasser auflöslichen Schwefelmetallen an. Das einfach Schwefelkalium wird nach ihnen, namentlich nach Leopold Gmelin, bei seiner Auflösung im Wasser in einfach schwefelwasserstoffsaures Kali oder in hydrothionsaures Kali verwandelt [2]). Die Auflösung des Kaliumsulphhydrürs enthält nach ihnen doppelt hydrothionsaures Kali, die Auflösung der höchsten Schwefelungsstufe des Kaliums, des fünffach Schwefelkaliums, aber hydrothionichtsaures Kali, dessen Säure aus 5 Atomen Schwefel mit einem Doppelatom von Wasserstoff verbunden angenommen wird, und die Schwefelungsstufen des Kaliums, welche zwischen der niedrigsten und der höchsten Schwefelungsstufe liegen, geben bei den Auflösungen in Wasser Gemenge von hydrothionsaurem und von hydrothionichtsaurem Kali.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs das einfach Schwefelkalium bei seiner Auflösung in Wasser zersetzt wird. Aber wenn eine Zersetzung dabei erfolgt, so findet sie auf eine ganz andere Art statt, als man sich dieselbe bisher vorgestellt hat. Wir haben gesehen, dafs die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden

1) Lehrbuch der Chemie, Th. II S. 311.

2) Dessen Handbuch der Chemie, Th. I. S. 539.

Digitized by Google

bei ihrer Behandlung mit Wasser in Sulphhydrür und in das Oxyd des Metalls zerfallen, und diese Zersetzung wird offenbar durch die Neigung des Schwefels bedingt, Schwefelsalze zu bilden. Dafs das einfach Schwefelkalium auf ähnliche Weise in Sulphhydrür und in freies Kali bei Behandlung mit Wasser zerlegt wird, kann nicht so deutlich unmittelbar durch Versuche bewiesen werden, wie beim Schwefelbaryum; denn beide Körper, Kali und Sulphhydrür, haben eine ähnliche Auflöslichkeit im Wasser und in Alkohol, so dafs sie durch dieses Auflösungsmittel nicht, selbst nicht einmal theilweise, getrennt werden können.

Es kann indessen aus einigen Eigenschaften der Auflösung des einfach Schwefelkaliums geschlossen werden, dafs dasselbe bei der Behandlung mit Wasser zersetzt wird. Es spricht dafür das auffallende Verhalten der Auflösung gegen geröthetes Lackmuspapier, das durch dieselbe gebläut wird, wodurch man freies Kali darin vermuthen könnte. Chlorkalium, so wie auch Brom- und Jodkalium, zeigen in ihrer Auflösung bekanntlich kein ähnliches Verhalten.

Das einfach Schwefelkalium, so wie das einfach Schwefelnatrium, entwickeln bei ihrer Auflösung in Wasser eine bedeutende Wärme. Diese Thatsache giebt wenigstens Berthier an [1]). Sind diese Schwefelmetalle mit Kohle gemengt, so entzündet sich dieselbe, wenn sie befeuchtet werden. Auf diese Wärmeentwicklung bei der Auflösung des Schwefelkaliums, von welchem es wenigstens nicht bekannt ist, dafs es sich mit Krystallisationswasser verbinden kann, lege ich ein besonderes Gewicht; denn sie ist mir, aus Gründen, die ich weiter unten entwickeln will, ein Beweis für die Zerlegung in Sulphhydrür und in freies Kali.

Die höheren Schwefelungsstufen des Kaliums nehmen nicht Schwefelwasserstoff auf; und dafs im Gegentheil

1) *Annales de chimie et de physique, T. XXII p.* 234.

Digitized by Google

Schwefel aus der Auflösung des Sulphhydrürs Schwefelwasserstoffgas entwickeln kann, hat schon Thénard gezeigt. Sie bilden daher bei der Behandlung mit Wasser kein Sulphhydrür; auch verhalten sie sich gegen elektronegative Schwefelverbindungen nicht als Schwefelbasen und bilden mit ihnen keine Schwefelsalze. Es ist daher kein Grund vorhanden, bei ihrer Auflösung in Wasser eine Zersetzung anzunehmen. Die höchste Schwefelungsstufe des Kaliums bringt, freilich mit schwefelsaurem Kali gemengt und mit ihr die bekannte Hepar sulphuris bildend, eine Erniedrigung der Temperatur bei Auflösung in Wasser hervor. Dafs diefs vielleicht ein Beweis dafür seyn könnte, dafs keine Zersetzung bei der Behandlung mit Wasser stattfindet, werde ich weiter unten zu zeigen suchen.

Schwefelkalium sowohl wie Schwefelnatrium, wenn sie aus den neutralen schwefelsauren Salzen vermittelst Glühen mit Kohle erhalten worden sind, enthalten, was sehr bemerkenswerth ist, und worauf eigentlich erst Gay-Lussac mit Bestimmtheit aufmerksam gemacht hat [1]), immer von einer höheren Schwefelungsstufe. Die Menge derselben scheint weit bedeutender zu seyn, als dafs man sie der Wirkung der Kieselerde und der Thonerde von der Masse des Tiegels oder des Glases auf das schwefelsaure Alkali beim Glühen zuschreiben kann. Hr. Wittstock theilte mir mit, dafs er beim Glühen bedeutender Mengen schwefelsauren Kalis mit Kohle, als jedoch von letzterer kein Ueberschufs zugesetzt worden war, so dafs bei der nachherigen Auflösung des Schwefelkaliums im Wasser wenig oder nichts von Kohle zurückblieb, er neben Schwefelkalium, das durch Uebersättigung mit Säuren einen Niederschlag von Schwefel zeigte, und unzersetztem schwefelsauren Kali nicht unbedeutende Quantitäten von kohlensaurem Kali erhielt.

Bei der Erzeugung der Schwefelverbindungen der

1) *Annales de chimie et de physique, T. XXX p.* 24.

Digitized by Google

alkalischen Erden scheint, wie ich dieſs vor kurzer Zeit bemerkt habe [1]), etwas Aehnliches entweder nicht, oder wenigstens in einem weit weniger bedeutenden Grade stattzufinden. Wenn Schwefelbaryum, durch Glühen von schwefelsaurer Baryterde mit Kohle erzeugt, mit Wasser behandelt wird, so ist die Auflösung des zuerst erhaltenen Sulphhydrürs gelblich, und läfst einen nur geringen Niederschlag von Schwefel fallen. Ich habe aber in dieser Hinsicht nie einen Unterschied bemerken können zwischen Schwefelbaryum, das durch schwache, oder durch starke Rothglühhitze, oder durch Weifsglühhitze erhalten worden war.

An diese Betrachtungen über das Verhalten der alkalischen Schwefelmetalle gegen Wasser reihen sich unwillkührlich ähnliche an, die man über die im Wasser auflöslichen Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodverbindungen anstellen kann.

Was die Fluorverbindungen betrifft, so ist es nicht zu läugnen, dafs Fluor fast eben so gut Verbindungen bildet, welche man Fluorsalze nennen könnte, wie sie der Schwefel in den Schwefelsalzen zeigt. Fluorkiesel, Fluorbor und andere stark elektronegative Fluormetalle, bilden mit basischen Fluormetallen so viele und so ausgezeichnete Reihen von krystallisirbaren Salzen, dafs man in der That bei diesen dieselbe Mannigfaltigkeit wieder finden kann, wie wir sie bei den Verbindungen stark elektronegativer Schwefelmetalle, wie Schwefelarsenik, Schwefelantimon u. s. w., mit basischen Schwefelmetallen antreffen. Die Darstellung der wichtigsten Verbindungen dieser beiden grofsen Klassen von Salzen, der Schwefelsalze, und der, welche man Fluorsalze nennen könnte, so wie die genaue Untersuchung derselben verdanken wir bekanntlich Berzelius. Es ist wohl nur die grofse Aehnlichkeit, die in anderer Hinsicht zwischen den Fluor- und den Chlorverbindungen stattfindet, wel-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LV S. 427.

Digitized by Google

che ihn bestimmt hat die Salze, die man Fluorsalze nennen könnte, für Doppelhaloïdsalze zu halten.

So wie die alkalischen Schwefelmetalle Sulphhydrüre mit Schwefelwasserstoff bilden, so verbinden sich die alkalischen Fluormetalle mit Fluorwasserstoff zu krystallisirbaren Verbindungen. Ob aber bei der Auflösung der alkalischen Fluormetalle in Wasser dieselben in solche Verbindungen und in Alkali zerfallen, läfst sich gewifs in sofern schwer entscheiden, als, wenn diefs wirklich stattfinden sollte, diese sehr leicht wieder alkalisches Fluormetall bilden. Dumas giebt zwar an, dafs die alkalischen Fluormetalle in der That durch Wasser diese Zerlegung erleiden, führt aber die Untersuchungen darüber nicht an [1]). Ich habe sehr viele Versuche darüber angestellt, um aus der Auflösung des Fluorkaliums die Verbindung desselben mit Fluorwasserstoff und freies Kali abzuscheiden. Es glückte aber diefs weder durch Krystallisation, noch durch Behandlung der sehr concentrirten Auflösung mit Alkohol, durch welchen aus derselben nur wasserhaltiges Fluorkalium abgeschieden wurde, während eine sehr geringe Menge von Fluorkalium im Alkohol aufgelöst blieb.

Diese Versuche scheinen daher entscheidend dafür zu sprechen, dafs das Fluorkalium bei seiner Behandlung mit Wasser nicht in jene erwähnte Verbindungen zerfällt. Nur einige Eigenschaften, die Berzelius von den alkalischen Fluormetallen angiebt, können uns auf die, aber immer nur sehr entfernte Vermuthung bringen, dafs dieselben dennoch unter gewissen Umständen die oben erwähnte Zersetzung erleiden können. Dahin gehört die auffallende alkalische Reaction, welche die Auflösungen der alkalischen Fluormetalle gegen Lackmuspapier zeigen; ferner die Eigenschaft der Auflösung des Fluorkaliums, selbst der kalt bereiteten, das Glas stark anzugreifen, so wie auch durch Essigsäure, wenn sie da-

1) *Traité de chimie, T. II p.* 159.

Digitized by Google

mit bei sehr gelinder Wärme zur Trockne abgedampft wird, ein Salz zu geben, das in concentrirter Auflösung sich neutral verhält, aber freilich bei starker Verdünnung sauer wird, und freie Essigsäure enthält.

Es ist besonders aber die Eigenschaft des Fluorammoniums, in seiner Auflösung selbst bei gewöhnlicher Temperatur, leichter und schneller freilich beim Abdampfen durch Wärme, in Ammoniak, welches sich verflüchtigt und in die Verbindung von Fluorammonium mit Fluorwasserstoff zu zerfallen, die zu der oben erwähnten Annahme berechtigen könnte. Letztere Zerlegung geht, nach Berzelius, so weit, dafs man das Fluorammonium auf nassem Wege nur als Auflösung, nicht als trocknes Salz erhalten kann.

Wir können indessen jetzt die Annahme, dafs die alkalischen Fluormetalle bei ihrer Auflösung in Wasser dasselbe zersetzen, nur als eine sehr entfernte und gewagte Vermuthung aufstellen. Ich werde selbst weiter unten einen Umstand erwähnen, der mit dieser Ansicht nicht gut in Uebereinstimmung gebracht werden kann. Sollte sie sich indessen dennoch bestätigen, so zersetzen dieselben das Wasser auf ähnliche Weise, wie es die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden thun. Aber die Zersetzung des Wassers durch Schwefel- und Fluormetalle findet dann auf eine ganz andere Weise statt, als man sie bisher angenommen hat, und sie wird durch die Neigung dieser Verbindungen, Schwefelsalze und Fluorsalze zu bilden, bedingt.

Eine ähnliche Neigung finden wir bei den Chlormetallen nicht. v. Bonsdorff hat zwar mehrere Salze als Chlorsalze beschrieben, welche das Quecksilber-, Platin-, Goldchlorid und andere Chlormetalle mit elektropositiven Chlormetallen bilden; aber mit Recht macht Berzelius gegen die Annahme von Chlorsalzen den Grund geltend, dafs gerade stark elektronegative Chlormetalle entschieden keine Neigung haben, sich mit elek-

Digitized by Google

tropositiven Chlormetallen zu verbinden. So lange man nicht Verbindungen dieser Art dargestellt hat, mufs man die von v. Bonsdorf als Chlorsalze betrachteten Salze für Doppelsalze halten.

Die verschiedenen Ansichten, welche man von der Auflösung der Chlormetalle in Wasser hat, sind so alt, wie die von Davy, Gay-Lussac und Thénard aufgestellte Ansicht von der Einfachheit des Chlors. Bekanntlich lösen sich, nach mehreren Chemikern, wie nach Berzelius, die Chlormetalle in Wasser auf, ohne dasselbe zu zersetzen, während andere, besonders Thénard und L. Gmelin in der wäfsrigen Auflösung der Chlormetalle, oder auch nur in der Verbindung derselben mit Krystallisationswasser, chlorwasserstoffsaure Oxyde annehmen.

Die Gründe für beide Ansichten sind weder ganz entscheidend für die eine, wie für die andere gewesen, und der Streit für die Richtigkeit der einen oder der andern hat in neueren Zeiten die Chemiker gewifs aus dem Grunde nur wenig beschäftigt, weil er nicht geschlichtet werden konnte. Er wurde auch in sofern von geringerem Interesse, als man in neueren Zeiten immer mehr und mehr zu der Ueberzeugung kam, dafs unsere Kenntnisse über die Art und Weise wie salzartige Verbindungen überhaupt in wäfsrigen Auflösungen enthalten seyn können, sehr mangelhaft sind.

Die letzten ausführlichen Betrachtungen über die Theorie der Chlormetalle sind meines Wissens die von Dumas [1]). Er beschäftigte sich mit diesem Gegenstande, angeregt durch eine Abhandlung von Sérullas über das Chlorjod [2]), in welcher dieser zeigte, dafs Chlorjod, selbst in vielem Wasser aufgelöst, aus dieser Auflösung durch Zusatz einer hinreichenden Menge concentrirter Schwe-

1) *Annales de chimie et de physique, T. XLIV p.* 263.

2) A. a. O. *T. XLIII p.* 208.

Digitized by Google

felsäure als Chlorjod wieder gefällt werden könnte, und dafs, wenn Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure in gehörigem Verhältnisse mit Wasser gemischt werden, Schwefelsäure daraus Chlorjod niederschlägt. Da nun auch eine solche Mengung von Jodsäure mit Chlorwasserstoffsäure, welche beide, für sich im Wasser aufgelöst, farblos sind, eine gelbe Farbe hat, wie eine Auflösung von Chlorjod, und da das aus Wasser durch Schwefelsäure gefällte Chlorjod sich im Wasser mit gleich gelber Farbe auflöst, so glaubt hieraus Sérullas schliefsen zu müssen, dafs das Chlorjod unzersetzt im Wasser aufgelöst werde.

Dumas meint hingegen mit Recht, dafs diese Erscheinungen durchaus nicht zu dieser Annahme berechtigen, indem die Schwefelsäure, durch ihre grofse Verwandtschaft zum Wasser, nicht blofs dasselbe anderen Substanzen entziehen, sondern auch gleichsam durch prädisponirende Verwandtschaft die Bildung desselben aus Sauerstoff und Wasserstoff veranlassen könne. Und offenbar wird Chlorwasserstoffsäure und arsenichte Säure durch Schwefelsäure in flüssiges Chlorarsenik vewandelt, ein Chlormetall, das augenscheinlich durch blofses Wasser zersetzt wird, weil dasselbe aus ihm arsenichte Säure abscheidet.

Dumas nimmt im Gegentheil an, dafs das erwähnte Chlorjod das Wasser zersetze, dafs hingegen eine andere Verbindung von Chlor und Jod, welche aus gleichen Atomen von beiden Elementen besteht, unzersetzt vom Wasser aufgelöst werde, weil dieser Auflösung, welche von braunrother Farbe ist, durch Aether alles Chlorjod entzogen werden kann, wobei das Wasser ungelöst und farblos zurückbleibt, während aus der ätherischen Auflösung durch Abdampfung dieses Chlorjod mit unveränderten Eigenschaften wieder erhalten werden kann.

Da das Chlorjod, im Maximum von Chlor, durch Aether aus seiner wäfsrigen Auflösung nicht ausgezogen

Digitized by Google

wird, so wird, nach Dumas, durch dasselbe das Wasser zersetzt, während Goldchlorid, Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Eisenchlorid, da dieselben aus ihren wäfsrigen Auflösungen durch Aether aufgenommen werden, das Wasser nicht zu zersetzen im Stande sind.

So interessant diese Bemerkungen von Dumas sind, so macht Berzelius [1]) doch mit Recht darauf aufmerksam, dafs sie eigentlich das nicht ganz beweisen, was sie beweisen sollen, indem man andererseits eben so gut annehmen kann, dafs die Verwandtschaft des Aethers zu den oben genannten Chlorverbindungen die Zersetzung der chlorwasserstoffsauren Salze und die Bildung von Wasser veranlassen könne. Berzelius meint, dafs andere Gründe gegen die Existenz chlorwasserstoffsaurer Salze bindender wären, als die von Dumas angeführten, z. B. dafs eine Auflösung von Chlornatrium, die, nach letzterer Ansicht, eine Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Natron wäre, bei der gewöhnlichen Lufttemperatur, in Folge der Tension des Wassers, allmälig zu Chlornatrium eintrocknet, wobei man wohl nicht sagen könnte, dafs, im Fall es ein chlorwasserstoffsaures Natron gäbe, der Wasserstoff der Säure und der Sauerstoff des Alkalis Abdunstungsvermögen oder Tension wie Wasser besitzen, noch ehe sie zu solchem verbunden sind. Wollte man auch die Möglichkeit dieses letzteren Umstandes behaupten, so müfste doch unbedingt zugegeben werden, dafs die Tension der noch nicht mit einander vereinigten Elemente, des Wasserstoffs und des Sauerstoffs, weit geringer seyn müsse, als die des schon gebildeten Wassers; dennoch setzt sich Chlornatrium aus einer gesättigten Auflösung ab, während noch sehr viel Wasser übrig ist, dessen Tension wohl die Bildung von Wassergas auf Kosten von noch nicht verbundenen Sauerstoff und Wasserstoff verhindern müfste.

Auch die Gründe von Chevreul für die Existenz

1) Jahresbericht, 15. Jahrgang, S. 56.

Digitized by Google

von chlorwasserstoffsauren Oxyden, welche zu ihrer Zeit sehr zur Bestätigung der Existenz derselben gedient haben, lassen sich leicht beseitigen [1]). Chevreul machte darauf aufmerksam, dafs trockne Chlorverbindungen von solchen Metallen, deren Oxyde gefärbte Sauerstoffsalze hervorbringen, immer andere Farben zeigten, als die ihnen entsprechenden Salze, dafs aber dieselben Chlorverbindungen, im Wasser aufgelöst, Farben zeigten, welche mit denen von letzteren übereinstimmten, woraus man schliefsen könnte, dafs jene Chlormetalle, in Wasser aufgelöst, auch Salze oder chlorwasserstoffsaure Oxyde wären. Indessen eben so gut, wie die trocknen Chlormetalle eine andere Farbe haben können, als ihre Auflösungen, oder auch nur, als ihre Verbindungen mit Krystallisationswasser, so können auch wasserfreie Sauerstoffsalze ganz anders gefärbt seyn, als ihre Auflösungen und ihre Verbindungen mit Krystallisationswasser, und bei denselben Metallen, wo ein Unterschied der Farbe bei trocknen und aufgelösten Chlorverbindungen stattfindet, findet ein ähnlicher auch bei den wasserfreien Sauerstoffsalzen und ihren wäfsrigen Auflösungen statt. So haben wasserfreies Chlornickel und wasserfreies schwefelsaures Nickeloxyd beide eine gelbe Farbe, während ihre Auflösungen grün sind; Chlorkobalt und schwefelsaures Kobaltoxyd sind im wasserfreien Zustande blau und in ihren Auflösungen roth, und wasserfreies weifses schwefelsaures Kupferoxyd wird durch Besprengen mit Wasser auf ähnliche Weise plötzlich blau, wie wasserfreies braunes Kupferchlorid dadurch grün wird.

In neuster Zeit hat nur Wilson [2]) über die Einwirkung des Wassers auf Chlormetalle einige Untersuchungen angestellt, die ihn zu der Ueberzeugung gebracht haben, dafs dieselben durch's Wasser nicht zersetzt wer-

1) *Annales de chimie, T. XCV p.* 307.

2) Berzelius Jahresbericht, No. XX S. 108.

Digitized by Google

den. Wenn man auch annehmen will, sagt er, dafs Kalium, Zink, Eisen u. s. w. genug Verwandtschaft besitzen, um in den Chlorverbindungen das Wasser zu zersetzen, so kann dieſs doch nicht vom Golde vermuthet werden, dessen Verwandtschaften sehr schwach sind, und welches aufserdem zum Chlor eine geringere Verwandtschaft hat, als der Wasserstoff. Aber wenn man auch behaupten wolle, das Goldchlorid sey eine Verbindung von Goldoxyd und Chlorwasserstoffsäure, so müſste dieſs auch bei dem Goldbromid der Fall seyn. Aber die Chlorwasserstoffsäure ist eine weit stärkere Säure als die Bromwasserstoffsäure, so dafs also diese durch jene aus dem Goldoxyde ausgetrieben werden müſste. Vermischt man aber Goldchlorid mit Bromwasserstoffsäure, so entsteht dunkelrothes Goldbromid und Chlorwasserstoffsäure, die davon abdestillirt werden kann, so wie man auch das Goldbromid durch Aether aus der Flüssigkeit zu entfernen im Stande ist. Dieſs ist gerade das Gegentheil von dem, was stattfinden müſste, wenn die Lösung ein chlorwasserstoffsaures Goldoxyd enthielte; es steht aber in Uebereinstimmung mit der Ansicht, dafs Chlor sich mit dem stärkeren Radical, dem Wasserstoff, während das schwächere Brom sich mit dem schwächeren Radical, dem Golde, verbindet.

Aber selbst die eifrigsten Anhänger von der Ansicht, dafs die Chlorverbindungen sich unzersetzt im Wasser auflösen können, müssen zugeben, dafs dieſs nicht bei allen stattfindet. Jeder Chemiker ist gewifs der Meinung, dafs namentlich die stark flüchtigen Chloride, wie die Chloride des Phosphors, des Bors, des Kiesels und andere das Wasser zersetzen, und eine Sauerstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure bilden.

Ueberhaupt nimmt man an, ohne es allgemein bestimmt ausgesprochen zu haben und ohne eine scharfe Gränze zu ziehen, dafs alle Chloride, welche starke Säuren bildenden Oxyden entsprechen, bei ihrer Auflösung in Wasser dasselbe zersetzen. Der Streit betrifft daher

Digitized by Google

nur die Chlormetalle, welche basischen Oxyden entsprechen.

Die genannten flüchtigen Chloride, auch wenn sie von einem festen Aggregatzustand sind, wie das der Phosphorsäure entsprechende feste Phosphorchlorid, erzeugen bei ihrer Zersetzung durch Wasser eine sehr bedeutende Temperaturerhöhung. In einigen, aber seltenen, Fällen könnte die Temperaturerhöhung, aber nur zum Theil, dem Umstande zugeschrieben werden, dafs einige wenige dieser Chloride von flüssigem Aggregatzustand mit wenig Wasser ein festes Hydrat bilden, und erst durch mehr hinzugefügtes Wasser zersetzt werden. Diefs ist bei dem Zinnchloride der Fall, aber von den meisten der übrigen flüchtigen und flüssigen Chloride ist ein solches festes Hydrat nicht bekannt, und existirt wohl nicht.

Diese Temperaturerhöhung kann daher nur der Ursache zugeschrieben werden, dafs die Bestandtheile der erwähnten Chloride mit den Bestandtheilen des Wassers Verbindungen bilden. Bei jeder chemischen Verbindung entsteht Wärme, und die Erhöhung der Temperatur ist dabei um so gröfser, je energischer die chemische Verbindung vor sich geht.

Die Temperaturerhöhung ist, wie ich erwähnt habe, so stark, dafs bei der Zersetzung des festen Phosphorchlorids durch Wasser die Erniedrigung der Temperatur nicht bemerkt werden kann, die nothwendig durch den Uebergang des festen Körpers in den flüssigen Aggregatzustand entstehen mufs.

Bemerken wir daher eine Temperaturerhöhung bei der Auflösung eines Chlormetalls in Wasser, so können wir daraus schliefsen, dafs es durch die Bestandtheile des letzteren zersetzt worden ist, und neue chemische Verbindungen gebildet hat. Diefs ist um so mehr der Fall, wenn das Chlormetall von einem festen Aggregatzustande ist.

Bemerken wir hingegen bei der Auflösung eines festen

Digitized by Google

Chlormetalls im Wasser eine Erniedrigung der Temperatur, so haben sich hierbei keine chemischen Verbindungen gebildet, wenigstens ist das Wasser hierbei nicht zersetzt worden. Die Verbindung, welche durch die blofse Auflösung erfolgt, ist in jedem Falle so schwach, dafs wenn wirklich dadurch eine Erhöhung der Temperatur bewirkt werden sollte, diese so unbedeutend ist, dafs sie durch die Erniedrigung der Temperatur, welche durch den Uebergang des festen Körpers in den flüssigen Aggregatzustand entsteht, nicht bemerkt werden kann.

Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium lösen sich, unter Entstehung von Kälte, im Wasser auf; wir können daraus mit Recht schliefsen, dafs diese Chlormetalle das Wasser zu zersetzen nicht im Stande sind.

Wir können also durch die Temperaturveränderung bei der Auflösung in Wasser auf eine sehr einfache Weise entscheiden, ob ein festes Chlormetall das Wasser zersetzen könne, oder nicht. Es ist mir auffallend, dafs man nicht auf diese einfache Art schon früher den Streit geschlichtet hat.

Es tritt indessen hierbei noch ein Umstand ein, der in sehr vielen Fällen die Anwendung dieser Methode, wenn auch nicht unmöglich, doch schwierig macht. Sehr viele feste Chlormetalle, welche gewifs nicht das Wasser zu zersetzen im Stande sind, entwickeln oft eine sehr bedeutende Wärme bei ihrer Auflösung, wie z. B. Chlorcalcium, auf welche Eigenschaft Thénard und Gay-Lussac in sofern Gewicht legten, als sie dadurch die Zersetzung dieses Salzes durch Wasser als bewiesen annahmen. Aber diefs sind nur solche Chlormetalle, welche sich mit Krystallisationswasser verbinden, und die Temperaturerhöhung rührt von der Aufnahme desselben her, das aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, also aus demselben Grunde, weshalb auch wasserfreie Sauerstoffsalze sich erhitzen, wenn sie Krystallisationswasser aufnehmen.

Digitized by Google

Es kann also nur bei den wasserfreien Chlormetallen, welche sich nicht mit Krystallisationswasser zu verbinden im Stande sind, durch eine Temperaturerniedrigung bei der Auflösung im Wasser wahrgenommen werden, dafs sie sich bei derselben nicht zersetzen. Sie entwickeln Kälte aus denselben Gründen wie alle die wasserfreien Sauerstoffsalze bei ihrer Auflösung im Wasser, die nicht Krystallisationswasser aufnehmen können.

Ich habe mehrere dieser Salze in dieser Hinsicht untersucht, und bei allen, die ich geprüft habe, gefunden, dafs bei ihrer Auflösung im Wasser eine Erniedrigung der Temperatur stattfindet. Man kann bei der Auflösung dieselbe selbst dann wahrnehmen, wenn sie schwerlöslich im Wasser sind. Ich fand, dafs Erzeugung von Kälte stattfand, als ich folgende Salze in Wasser auflöste: schwefelsaures Kali, schwefelsaures Ammoniumoxyd, chlorsaures Kali, einfach und zweifach chromsaures Kali, salpetersaures Bleioxyd, salpetersaure Baryterde, salpetersaures Natron, salpetersaures Kali.

Bei der Auflösung dieser Salze im Wasser findet indessen ein bemerkenswerther Unterschied statt. Die erstgenannten von ihnen bewirken hierbei eine Temperaturerniedrigung von wenigen Graden, während dieselbe bei der Auflösung des salpetersauren Natrons und des salpetersauren Kalis sehr beträchtlich ist. Die gröfsere Löslichkeit im Wasser kann zum Theil Ursache von dieser Verschiedenheit seyn, aber sie ist nicht die alleinige, da gerade chlorsaures Kali eine stärkere Erniedrigung der Temperatur bei der Auflösung im Wasser hervorbringt, als schwefelsaures Ammoniumoxyd und chromsaures Kali, obgleich letztere Salze bei der gewöhnlichen Temperatur leichtlöslicher sind, als ersteres.

Bei den wasserfreien Chlormetallen, dem Chlorkalium, dem Chlornatrium und dem Chlorammonium findet ein ähnlicher, aber noch stärkerer Unterschied statt, und wir können vielleicht eine Erklärung der erwähnten

Digitized by Google

Anomalie aus dem Verhalten dieser Chlorverbindungen bei der Auflösung in Wasser erhalten. Von allen Salzen, welche ich zu prüfen Gelegenheit hatte, erzeugt Chlorammonium bei der Auflösung in Wasser die stärkste Kälte; bei nicht sehr grofsen Quantitäten des Salzes wird die Temperatur bei der Auflösung mehrere Grade unter den Gefrierpunkt herabgedrückt, wenn auch die Lufttemperatur nicht unbedeutend ist. Auch Chlorkalium erzeugt bei seiner Auflösung in Wasser eine starke Temperaturerniedrigung, die indessen lange nicht so bedeutend wie die ist, welche Chlorammonium unter denselben Umständen hervorbringt. Dahingegen ist die Temperaturerniedrigung bei der Auflösung des Chlornatriums sehr gering.

Der Grund dieser Erscheinung ist offenbar der, dafs Chlornatrium allerdings unter gewissen Umständen Krystallwasser aufzunehmen im Stande ist. Wir wissen, dafs es mit 4 Atomen Krystallwasser bei niedriger Temperatur anschiefst, dafs aber die Verwandtschaft zum Krystallwasser beim Chlornatrium so gering ist, dafs das wasserhaltige Salz nur bei niedriger Temperatur bestehen kann. Aber diese, wiewohl geringe Verwandtschaft zum Krystallwasser ist Ursach, dafs statt einer bedeutenden Erniedrigung der Temperatur, welche die Auflösung des Chlornatriums erzeugen würde, wenn es, wie Chlorammonium, unter keinen Umständen Krystallwasser aufnehmen könnte, nur eine geringe erfolgt.

Aehnliche Ursachen finden wahrscheinlich auch bei der Auflösung der Sauerstoffsalze statt. Wenn daher bei einem Salze, das wir nur im wasserfreien Zustand kennen, bei der Auflösung im Wasser, besonders wenn es leicht löslich ist, eine nur unbedeutende Temperaturerniedrigung stattfindet, so haben wir Grund zu vermuthen, dafs es dennoch eine gewisse Verwandtschaft zu einer bestimmten Menge von Wasser hat, und dafs es, un-

Digitized by Google

unter Umständen, welche wir bisher hervorzubringen nicht im Stande waren, im wasserhaltigen Zustand anschiefsen könnte.

Die wasserfreien Sauerstoffsalze verhalten sich vollkommen eben so gegen Wasser wie andere Salze, die die ganze Menge von Krystallisationswasser, mit welcher sie sich verbinden können, aufgenommen haben. Alle diese zeigen bei der Auflösung in Wasser eine Erniedrigung der Temperatur, während, wenn man sie im wasserfreien Zustand mit Wasser behandelt, eine Temperaturerhöhung dadurch stattfindet. So löst sich krystallisirtes kohlensaures Natron unter Erniedrigung, wasserfreies unter Erhöhung der Temperatur in Wasser auf.

Die Chlormetalle, welche das Wasser nicht zersetzen, haben die gröfste Aehnlichkeit mit den ihnen entsprechend zusammengesetzten Sauerstoffsalzen, in sofern als auch sie, wenn sie sich mit Krystallisationswasser verbunden haben, eine Erniedrigung der Temperatur bei der Auflösung in Wasser zeigen. Krystallisirtes Chlorcalcium entwickelt Kälte bei der Auflösung, während wasserfreies Chlorcalcium dabei eine sehr bedeutende Wärme zeigt.

Diese grofse Analogie zwischen den Sauerstoffsalzen und den ihnen entsprechenden Chlormetallen, sowohl im wasserfreien als auch im wasserhaltigen Zustande, ist bemerkenswerth. Auch durch sie könnte man bewogen werden, der bekannten Ansicht von Davy und Dulong über die Zusammensetzung der Sauerstoffsalze vor der bisherigen den Vorzug zu geben, eine Ansicht, welche besonders auch durch die Versuche von Daniell an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat [1]), durch welche derselbe zu zeigen suchte, dafs bei der Zersetzung der Auflösung von Salzen durch die Volta'sche Säule die gleichzeitige Zersetzung des Wassers eine secundäre Wirkung sey, nicht durch die Elektricität erzeugt, sondern durch die Oxydirung des Metalls in Salze an der Platinode,

1) *Philosophical Transactions, T. I p.* 97.

Digitized by Google

und durch freiwillige Zersetzung des sauerstoffhaltenden hypothetischen Radicals in wasserhaltige Säure und in Sauerstoff an der Zinkode.

Unter denjenigen Chlorverbindungen, welche bei ihrer Auflösung in Wasser dasselbe zersetzen, giebt es einige, welche, wie ich schon oben erwähnt habe, sich mit Wasser zu einem festen Hydrate verbinden können, wie z. B. Zinnchlorid. Wenn das Hydrat desselben in Wasser aufgelöst wird, so entsteht dadurch eine Temperaturerniedrigung, während bekanntlich eine bedeutende Wärme durch Behandlung des wasserfreien Zinnchlorids mit Wasser erzeugt wird. Es ist dieſs ein Beweis, daſs das Hydrat aus chlorwasserstoffsaurem Oxyde besteht.

Daſs zwischen den Chlormetallen, welche das Wasser zersetzen, und denen, welchen diese Eigenschaft abgeht, eine ziemlich scharfe Gränze gezogen werden kann, ergiebt sich aus folgenden Betrachtungen.

Die Salze gewisser Oxyde, wie die des Antimon- und des Wismuthoxyds, so wie auch die des Quecksilberoxyds, werden bekanntlich durch Wasser zersetzt, indem dasselbe aus ihnen entweder ein basisches Salz, oder selbst bisweilen reines Oxyd abscheiden kann. Diese Eigenschaft rührt offenbar davon her, daſs, wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe [1]), das Wasser in diesen Fällen als Base auftritt, und jene Oxyde aus dem Grunde abscheidet, weil sie als Basen schwächer sind als das Wasser, wenigstens gegen gewisse Säuren.

Die dem Antimon-, und dem Wismuthoxyde analog zusammengesetzten Chlorverbindungen des Antimons und des Wismuths verhalten sich gegen Wasser wie die ihnen entsprechenden Sauerstoffsalze. Das Wasser scheidet aus ihnen ein sogenanntes basisches Chlormetall ab, das heifst, eine Verbindung von Oxyd und Chlorid.

Thénard hat die Ausscheidung des Oxyds aus dem

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XLVIII S. 463.

Digitized by Google

Chlorwismuth und dem Chlorantimon durch Wasser als einen Beweis angesehen, dafs dasselbe diese Chlormetalle zersetzt und in chlorwasserstoffsaure Oxyde umwandelt. Dumas bestreitet die Richtigkeit dieser Annahme, indem er meint, dafs diese Chloride, der feuchten Luft ausgesetzt, Wasser absorbiren können, und dabei kein Oxyd abscheiden, was erst der Fall ist, wenn man dieselben plötzlich mit Wasser behandelt, wodurch Temperaturerhöhung entsteht, die die einzige Ursache der Zersetzung wäre.

Diese Thatsache ist indessen nicht ganz richtig. Jene Chloride werden im reinen Zustande durch eine sehr geringe Menge von Wasser zersetzt, und durch sich ausscheidendes Oxyd milchicht. Dieſs ist auch der Fall, wenn sie der Luft ausgesetzt werden und Feuchtigkeit aus ihr anziehen, wodurch gewifs jede Temperaturerhöhung unmerklich wird. Nur wenn sie Chlorwasserstoffsäure enthalten, wie dieſs namentlich beim Chlorantimon häufig der Fall ist, können sie oft ohne Oxyd abzuscheiden mit einer beträchtlichen Menge von Wasser verdünnt werden.

Dafs Chlorantimon und Chlorwismuth durch Wasser Oxyd abscheiden, scheint mir eine natürliche Folge von dem zu seyn, dafs Wasser sie erst in Chlorwasserstoffsäure und in Oxyd verwandelt, welches letztere durch mehr Wasser abgeschieden wird. Und in der That, es gehören auch jene Chloride zu denen, welche, wie ich mich überzeugt habe, bei der Behandlung mit Wasser, ungeachtet ihres festen Aggregatzustandes, eine gar nicht unbedeutende Wärmeentwicklung zeigen.

Die Quecksilberoxydsalze werden wie die Salze des Antimon- und Wismuthoxyds durch Wasser zersetzt, und durch dasselbe wird Quecksilberoxyd oder ein basisches Salz abgeschieden, aber aus dem dem Quecksilberoxyde analog zusammengesetzten Chloride wird durch Wasser, selbst bei erhöhter Temperatur, kein Oxyd gefällt oder ein

Digitized by Google

basisches Salz gebildet. Aber das Quecksilberchlorid wird auch nicht durch Wasser zersetzt; es erzeugt bei Behandlung mit Wasser, da es zugleich auch nicht Krystallisationswasser aufzunehmen im Stande ist, eine Erniedrigung der Temperatur, obgleich wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorids im kalten Wasser, dieselbe nicht sehr bedeutend ist.

Man sieht aus den zuletzt angeführten Beispielen, dafs man die Chlorverbindungen, je nachdem sie das Wasser zu zersetzen im Stande sind oder nicht, ziemlich genau in dieser Hinsicht in zwei Klassen bringen kann. Im Ganzen kann man annehmen, dafs die den sauren Oxyden entsprechenden Chloride das Wasser zersetzen, die den basischen Oxyden analog zusammengesetzten Chlormetalle hingegen sich ohne Zersetzung im Wasser auflösen können.

Ich bemerke hierbei, dafs ein Oxyd, wie das Quecksilberoxyd, eine schwache Base seyn kann, wie es diefs namentlich gegen Wasser in seinen Salzen zeigt, ohne doch in gewissen Fällen gegen andere starke Basen als Säure aufzutreten. Daher kann auch das Quecksilberchlorid, obgleich es eine ausgezeichnete Neigung hat, sich mit anderen basischen Chlormetallen zu verbinden, gegen diese nicht als Säure auftreten, und diese Verbindungen sind mehr als Doppelchlorüre zu betrachten, in denen die Bestandtheile mit nur schwacher Verwandtschaft verbunden sind, und nicht als wahre Chlorsalze, analog den Sauerstoff- und den Schwefelsalzen, wie sie v. Bonsdorff betrachtet hat. Dafs diefs der Fall ist, ergiebt sich aus dem Umstande, dafs, wenn gepulvertes Quecksilberchlorid in concentrirte Auflösungen von Chlorammonium und von Chlornatrium geschüttet wird, in welchen es sich mit Leichtigkeit auflöst, dabei keine Temperaturerhöhung, sondern selbst eine, wiewohl geringe, Temperaturerniedrigung stattfindet, die nur vielleicht deshalb so gering ist, weil die sich bildenden Doppel-

Digitized by Google

verbindungen Krystallisationswasser aufnehmen, zu welchem sie indessen nur eine geringe Vewandtschaft zu haben scheinen.

Würde unter diesen Umständen ein Chlorsalz entstehen, so müfste bei der Entstehung eine Temperaturerhöhung stattfinden. Denn man kann wenigstens bei Erzeugung von Schwefelsalzen eine ähnliche Temperaturerhöhung stattfinden sehen, wie bei der Erzeugung von Sauerstoffsalzen, wenn die Auflösung eines Alkalis mit einer Säure vermischt wird. Löst man Schwefelarsenik in Schwefelammonium auf, in welchem Falle ein wahres Schwefelsalz entsteht, so findet eine bedeutende Temperaturerhöhung statt. Diese ist geringer, wenn das Schwefelarsenik $As+3S$ in Schwefelammonium aufgelöst wird, bedeutender, wenn statt dessen $As+5S$ angewandt wird, weil dieses eine stärkere Verwandtschaft als jenes zum Schwefelammonium hat.

Bei Vermischung einer Auflösung von Fluorkalium mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure findet keine wahrnehmbare Erhöhung der Temperatur statt. Es kann dieser Umstand gegen die Ansicht sprechen, dafs die Verbindung des Fluorkaliums mit Fluorwasserstoff als ein Fluorsalz anzusehen ist.

Aehnliche Betrachtungen, wie ich sie bei dem Verhalten der Chlormetalle gegen Wasser angestellt habe, lassen sich bei den Brom- und Jodmetallen, ja auch bei den Cyan- und selbst den Schwefelcyanmetallen anstellen, wenn sie mit Wasser behandelt werden. Diejenigen dieser Verbindungen, welche basischen Oxyden entsprechend zusammengesetzt sind, lösen sich ohne Zersetzung in Wasser auf. Auch erzeugen dieselben, wenn sie kein Krystallisationswasser aufzunehmen im Stande sind, bei der Auflösung eine Erniedrigung der Temperatur, wie die entsprechenden Chlorverbindungen. Ich habe dieselbe beobachtet bei der Auflösung des Bromkaliums und des Jodkaliums; auch bei der des Schwe-

Digitized by Google

felcyankaliums und selbst bei der des Cyankaliums, das sich also unzerlegt im Wasser auflöst. Dafs dasselbe in dieser Auflösung später so leicht zersetzt wird, hängt mit den Betrachtungen, die uns jetzt hier beschäftigen, nicht zusammen.

Dahingegen wird geschmolzenes Fluorkalium in Wasser unter Erhöhung der Temperatur aufgelöst. Als ich den Grund dieser Erscheinung indessen aufsuchte, fand ich, dafs dasselbe Krystallwasser aufnimmt, und als wasserhaltiges Salz anschiefsen kann. Ich werde in einem besonderen Nachtrag meine Untersuchungen darüber mittheilen.

Dafs einfach Schwefelkalium, nach der Angabe von Berthier, bei der Auflösung in Wasser eine bedeutende Wärmeentwicklung zeigt, ist mir, wie ich dieſs schon oben erwähnt habe, ein Beweis, dafs es durch das Wasser zersetzt werde, da wir keine Verbindung des Schwefelkaliums mit Krystallwasser kennen, wie sie, nach Berzelius, beim Schwefelnatrium existiren kann [1]). — Auch Schwefelbaryum zeigt eine bedeutende Temperaturerhöhung, wenn man es mit wenig Wasser übergiefst. Es bildet sich aber dadurch wasserhaltiges Schwefelbaryum, das durch mehr Wasser auf die Weise zerlegt wird, wie ich es früher gezeigt habe.

Die Verbindungen des Schwefels und vielleicht die des Fluors mit den Metallen der Alkalien und die des ersteren mit den Metallen der alkalischen Erden verhalten sich also gegen Wasser auf eine andere Weise, wie die analogen Verbindungen des Chlors, des Broms, des Jods, des Cyans und des Schwefelcyans. Jene werden durch das Wasser zersetzt, während diese sich unzersetzt darin auflösen können. Die Ursach dieses wichtigen Unterschiedes liegt offenbar, wie ich dieſs schon oben angedeutet habe, in dem Umstande, dafs Schwefel und auch Fluor eine Neigung haben, Schwefel- und

1) Lehrbuch der Chemie, Th. II S. 327.

Digitized by Google

Fluorsalze zu bilden, eine Neigung, die dem Chlor und den andern genannten Radicalen nicht zugeschrieben werden kann.

Man könnte einwenden, dafs Quecksilberchlorid und einige andere ihm ähnliche Chloride sich mit Chlorwasserstoff zu krystallinischen Verbindungen verbinden können, wie Fluorkalium mit Fluorwasserstoff und Schwefelkalium mit Schwefelwasserstoff. In letzteren Verbindungen, die man als wahre Fluor- und Schwefelsalze betrachten kann, ist die Wasserstoffverbindung der elektronegative Bestandtheil, während dies bei der Verbindung des Quecksilberchlorids mit Chlorwasserstoff nicht der Fall ist. Dies ist ein blofses Doppelchlorid, analog denen, welche durch Quecksilberchlorid und Chlorkalium, Chlornatrium u. and. gebildet werden, in welchem die Bestandtheile nur mit schwacher Verwandtschaft verbunden sind. Es löst sich auch gepulvertes Quecksilberchlorid in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter, wiewohl geringer, Erniedrigung der Temperatur auf. Nur wenn Quecksilberchlorid in starker rauchender Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, bemerkt man eine höchst geringe Temperaturerhöhung. Wahrscheinlich ist die Verbindung von Quecksilberchlorid und Chlorwasserstoff nicht wasserfrei, sondern enthält wohl Krystallisationswasser. — Schon der Umstand, dafs man, nach der v. Bonsdorf'schen Ansicht von der Existenz der Chlorsalze, in dem Doppelsalze von Quecksilberchlorid und Chlorwasserstoff letzteren als den basischen Bestandtheil betrachten mufs, zeigt auf welche Unwahrscheinlichkeiten man durch dieselbe geführt wird.

Dafs andere Chlorverbindungen, welche gerade stark basischen Oxyden entsprechen, gar keine Verwandtschaft zum Chlorwasserstoff haben, geht aus der bekannten Ursache hervor, dafs dieselben in Chlorwasserstoffsäure oft unlöslich sind, wenigstens weit schwerlöslicher als im blofsen Wasser, und dafs sie daher aus ihren nur eini-

Digitized by Google

germafsen nicht zu verdünnten wäfsrigen Auflösungen durch Chlorwasserstoffsäure gefällt werden können. Diefs ist z. B. der Fall beim Chlorbaryum, Chlorblei und andern.

Anhang. Es ist im Laufe dieser Abhandlung erwähnt worden, dafs Fluorkalium bei der Behandlung mit Wasser eine Erhöhung der Temperatur zeigt; es wurde diefs dem Umstande zugeschrieben, dafs es Krystallisationswasser aufnehme. Da dieses Salz nicht im wasserhaltigen Zustand bekannt zu seyn scheint, so mufs ich mir hierüber einige Bemerkungen erlauben.

Wenn die Auflösung des Fluorkaliums bei höchst geringer Wärme in einem Platingefäfse so weit abgedampft wird, dafs endlich am Boden desselben sich Krystalle abzusetzen anfangen, und man gieíst dann die Mutterlauge in eine kalte Platinschale, so erstarrt dieselbe vollständig zu einer aus langen strahligen Krystallen bestehenden Masse. Diefs ist das wasserhaltige Salz.

Leichter erhält man dasselbe, wenn man zu einer concentrirten Auflösung des Fluorkaliums starken Alkohol setzt. Es löst sich in demselben nur wenig des Salzes auf; der gröfste Theil desselben scheidet sich im wasserhaltigen Zustand ab.

Da dieses Salz so äufserst leicht Feuchtigkeit anzieht und zerfliefst, so ist es schwer die Menge des Wassers in demselben mit Genauigkeit zu bestimmen. Wird es über Schwefelsäure von anhängender Feuchtigkeit getrocknet, so fängt es an zu verwittern.

In fünf Versuchen erhielt ich in hundert Theilen des Salzes 39,30; 39,77; 39,26; 41,84 und 41,94 Theile Wasser. In den ersten drei Versuchen war das Salz über Schwefelsäure getrocknet worden, bis es auf der Oberfläche anfing unbedeutend zu verwittern, zu den letzten beiden war es durch Alkohol gefällt, und nur zwischen Löschpapier getrocknet.

Man sieht indessen, dafs das Salz vier Atome Kry-

Digitized by Google

stallwasser enthalten mufs. Der Rechnung nach würde es dann aus 61,66 Th. Fluorkalium und 38,34 Th. Wasser bestehen.

Fluornatrium, im krystallisirten Zustande, zeigt bei der Auflösung im Wasser eine, wiewohl wegen seiner Schwerlöslichkeit sehr geringe Erniedrigung der Temperatur. Im geschmolzenen Zustande konnte dieselbe in sofern nicht beobachtet werden, als es dann scheinbar fast unlöslich in kaltem Wasser ist, und nur durch Kochen mit demselben gelöst wird.

Es ist bemerkenswerth, dafs Fluorkalium eben so wie Chlornatrium, Bromnatrium und Jodnatrium sich mit 4 Atomen Wasser verbinden kann, während wir Fluornatrium, Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium nur als wasserfreie Salze kennen.

II. *Untersuchung über die Ausdehnung der Gase; von Hrn. V. Regnault.*

(Schlufs von S. 414.)

Vierte Reihe von Versuchen.

Diese Reihe wurde mittelst eines Apparats angestellt, der, ohne die Unbequemlichkeiten des früheren darzubieten, gleichen Zweck wie dieser erfüllte. Er besteht aus einem Ballon von 800 bis 1000 Kubikcentimetern (Fig. 1 und 2 Taf. V), bestimmt zur Aufnahme der Luft, die folgweise von 0° auf 100° gebracht werden soll. Durch ein angeschmolzenes Thermometerrohr von etwa 20 Centim. Länge steht er in Verbindung mit einer heberförmigen Röhre voll Quecksilber, die zur Messung der Spannkraft der Luft dient.

Eine vollkommen cylindrische Röhre *IJ* von 16 bis 17 Millim. innerem Durchmesser ist eingekittet in ein

Digitized by Google

eisernes Stück *IH* mit Hahn *K*. Dieses Stück hat einen Seitenarm *H*, in welchen eine, auf der Länge *FG* gleichen Durchmesser wie die erste haltende Röhre *HGFE* eingekittet ist. Diese Röhre endigt oben in dem gekrümmten Capillarrohr *FED*, welches von demselben Rohre genommen worden, wie die an den Ballon geschmelzte Röhre *BC*. Diese Röhre tritt drange in eine kupferne Röhre mit drei Armen *m*, *n*, *o*, und ist darin festgekittet. In dem zweiten Arm ist eine kurze Capillarröhre *op* eingekittet und diese an ihrem Ende *p* ausgezogen.

Das System der beiden Röhren *IJ* und *EH* sitzt an einem Brett, welches vollkommen senkrecht an einem gufseisernen Ständer *LL'* befestigt ist.

Der Ballon *A* befindet sich in einem weifsblechernen Gefäfse, in welchen man Wasser sieden lassen oder ihn mit Eis umgeben kann. Das Gefäfs ruht auf einem eisernen Dreifufs *PQQ'P'*. Ein auf dem Gestell *S* ruhender Ofen *O* kann nach Belieben unter das Gefäfs *MN* geschoben oder zurückgezogen werden.

Bei dem Versuch benimmt man sich wie folgt. Man setzt das offene Ende der Röhre *op* in Gemeinschaft mit dem Trocken-Apparat (Fig. 6 Taf. IV), und steckt in den Arm *n* des kupfernen Rohrs, um ihn zu schliefsen, ein zugeblasenes Röhrenstück mittelst Kautschuck ein. Man bringt das Wasser im Gefäfs *MN* zum Sieden, pumpt den Ballon oftmals aus und läfst jedesmal die Luft langsam wieder eintreten.

Auf ähnliche Weise wurde die Röhre *HGFED*, vor der Einkittung in die Tubulatur *H*, warm ausgetrocknet, und, unmittelbar darauf, recht trocknes Quecksilber in die Röhre *JI* geschüttet, so, dafs die Röhre *HGF* bis zu ihrer Mündung *D* ganz gefüllt war. Auf diese Weise konnte in diese Röhre keine Feuchtigkeit eintreten; zur Vorsicht bedeckte man noch sogar das Ende der Röhre *D* mit etwas Kautschuck.

Nachdem der Ballon *A* wohl mit trockner Luft ge-

Digitized by Google

füllt worden, nahm man das während der Austrocknung in die Tubulatur n gesteckte verschlossene Röhrenstück fort, und befestigte in derselben Tubulatur mittelst Kautschuck die Capillarröhre DE, so dafs sie mit ihrem Ende gegen das Ende der Röhre BC stiefs, und in dem kleinen dreiarmigen Kupferrohr keine anderen Leeren waren, als die Caliber der eingeschobenen Thermometerröhren. Bei anderen Malen befestigte man die Röhre DE mittelst Kitt in der Tubulatur.

Man öffnet den Hahn K. Das abfliefsende Quecksilber wird in der Röhre EFG ersetzt durch die durch den Trocken-Apparat gegangene Luft. Man läfst das Quecksilber abfliefsen, bis dessen Niveau im Rohre FG mit dem Strich α zusammenfällt. Das Niveau des Quecksilbers ist übrigens gleich in beiden Röhren, da beide mit der freien Luft gemeinschaften.

Man löst nun den Trocken-Apparat ab, und verschliefst vor der Lampe die Spitze p der Röhre ap. Zugleich schreibt man den Barometerstand auf.

Man entfernt den Ofen, welcher das Wasser im Blechgefäfs im Sieden hielt. Damit der Ballon schneller erkalte, läfst man das warme Wasser durch den Hahn R ab, nimmt den Deckel $abcdefgh$ fort und gieſst mehrmals kaltes Wasser in das Gefäfs. Nun umgiebt man den Ballon A vollständig mit zerstofsenem Eise, welches man durch ein auf dem Rand cd des Gefäfses befestigtes Stück Leinwand hält.

Durch die Erkaltung zieht sich die Luft zusammen, und das Quecksilber steigt in der Röhre GF; allein man erhält es in gleichem Niveau mit α, indem man durch den Hahn K Quecksilber abfliefsen läfst.

Sobald man sicher ist, dafs die Luft des Ballons A die Temperatur des schmelzenden Eises angenommen hat, zeichnet man den Barometerstand H' auf, und mifst mittelst des Kathetometers den Niveau-Unterschied $\alpha\beta = h'$. So hat man denn alle nöthigen Angaben zur Bestimmung

Digitized by Google

der Ausdehnung der Luft; allein man kann eine zweite Bestimmung auf folgende Weise erhalten.

Man steckt die geschlossene Spitze p auf's Neue in den Trocken-Apparat, macht diesen mehrmals luftleer, um gewifs zu seyn, dafs er mit trockner Luft gefüllt sey, und bricht dann die Spitze p ab. Das Quecksilber sinkt dann in der Röhre FG; allein man erhält es auf α, indem man Quecksilber durch die Röhre IJ schüttet.

Nach Verlauf einer gewissen Zeit verschliefst man auf's Neue die Spitze p vor dem Löthrohr und zeichnet den Barometerstand H'' auf. Nun nimmt man das Eis fort, legt den Deckel $abcd$ wieder auf das Blechgefäfs und bringt das in diesem Gefäfse befindliche Wasser abermals zum Sieden. Durch Einschütten von Quecksilber in die Röhre IJ erhält man das Niveau desselben in der Röhre FG auf α. Wenn der Ballon ungefähr eine Stunde im siedenden Wasser gewesen ist, zeichnet man den Barometerstand H''' auf, und mifst den Niveau-Unterschied $\alpha\gamma = h'''$ beider Quecksilbersäulen.

Bei Berechnung des Versuchs ist nöthig das kleine Luftvolum zu berücksichtigen, welches beständig die Temperatur der Umgebung behält. Zu dem Ende mufs man das Verhältnifs dieses Volums zum Volum des Ballons A kennen. Diefs letztere Volum wurde durch Aichung mit destillirtem Wasser bestimmt, und das Volum v der in den Thermometerröhren BC, DEF, op, so wie in dem Theil $F\alpha$ des weiteren Rohrs enthaltenen Luft durch Aichung mit Quecksilber ausgemessen. So hatte man:

Quecksilber zur Füllung von $V = 9889{,}9$ Grm.

- - - - $v = 26{,}85$ -

woraus:

$$\frac{v}{V} = 0{,}002715.$$

Den Ausdehnungscoëfficienten der Kugel A konnte ich nicht direct bestimmen; dazu hätte in ihr eine Quecksilbermasse von 9 bis 10 Kilogramm ausgekocht werden

Digitized by Google

müssen, und das schien mir eine etwas mifsliche Operation zu seyn. Ich nahm daher für diesen Coëfficienten die Zahl 0,0233 an, d. h. das Mittel aus den Zahlen, die für die beiden zur zweiten Versuchsreihe angewandten Ballone gefunden wurden. Diese Ballone waren aus derselben Glashütte und von derselben Glassorte.

Die Temperaturen t, t', t'', t''' des kleinen Luftvolums v wurden durch das kleine Thermometer T' gegeben, die der Quecksilbersäulen durch das Thermometer T, dessen cylindrischer Behälter gleichen Durchmesser wie die Röhren IJ und FG hatte.

Der ersten Periode des Versuchs kommt folgende Formel zu:

$$1+\alpha T=\frac{(1+\delta T)H}{H'-h'-\frac{v}{V}\frac{1}{1+\alpha t}[H-H'+h']}$$

der zweiten diese:

$$1+\alpha T'''=\frac{(1+\alpha T''')(H'''+h''')}{H''-\frac{v}{V}\frac{1}{1+\alpha t'''}[H'''+h'''-H'']}$$

in welchen Formeln $t=t'$ und $t''=t'''$ angenommen ist.

Durch dieses Verfahren wurden nun folgende Zahlen erhalten:

Erste Periode.

	H.	T.	t.	H'.	h'.	h'.	$1+100\alpha$.
1	747,83	99°,25	14°,0	747°,43	197,49	14°,0	1,36592
2	742,27	99 ,34	13 ,9	744 ,25	198,56	13 ,0	1,36710
3	747,97	99 ,55	13 ,0	748 ,52	198,76	12 ,5	1,36662
						Mittel	1,36655.

Zweite Periode.

	H''.	t''.	H'''.	T'''.	h'''.	t'''.	$1+100\alpha$.
1	747,30	14°,2	746,45	99°,50	270,28	15°,1	1,36682
2	744,59	13 ,1	745,27	99 ,45	267,59	15 ,6	1,36674
3	748,72	12 ,9	749,19	99 ,59	269,59	13 ,9	1,36580
						Mittel	1,36645.

Digitized by Google

Das Mittel aus den sechs Bestimmungen ist mithin 1,3665.

Bei dem vierten Verfahren wird die Ausdehnung der Luft unter sehr verschiedenem Drucke bestimmt. Es befand sich nämlich die Luft in der ersten Periode eines jeden Versuchs bei 0° nur unter dem Druck von $0^m,550$, und, bei 100°, unter dem atmosphärischen Druck $0^m,760$, in der zweiten Periode befand sie sich, bei 0°, unter dem atmosphärischen Druck $0^m,760$, und, bei 100°, unter etwa dem Druck $1^m,040$. Da die Versuche keinen Unterschied zwischen den in beiden Perioden erhaltenen Zahlen zeigen, so mufs man daraus schliefsen, dafs trockne Luft, zwischen diesen Druckgränzen, einen nahezu constanten Ausdehnungscoëfficienten besitzt.

Es ist sehr leicht, den Apparat so einzurichten, dafs er zum Studium der Ausdehnung der Luft unter gröfserem Druck dienen kann. Dazu braucht man nur der Röhre $EFGH$, von einem gewissen Punkte δ an bis nach H eine gröfsere Weite zu geben (Fig. 3 Taf. V), die Spitze p zu verschliefsen im Moment, da die Kugel so wie die Röhre EH bis H mit trockner Luft gefüllt, und dann Quecksilber in die Röhre IJ zu gieſsen, bis dessen Kuppe mit α in der Röhre EG in Niveau kommt, während die Kugel mit schmelzendem Eise umgeben ist. Das Quecksilber steigt alsdann in der Röhre IJ um eine gewisse Gröfse h, so dafs das Volum des Gases sich bei 0° unter dem Druck $H+h$ befindet. Nachdem der Ballon auf 100° gebracht ist, mufs man, um das Niveau des Quecksilbers der Röhre FG auf α zu erhalten, eine neue Menge Quecksilber in die Röhre IJ gieſsen; daraus entsteht ein Niveau-Unterschied h' und in Folge defs für das Gas bei 100° der Druck $H+h'$. Die Höhen h und h' sind desto beträchtlicher, als die Räumlichkeit der Röhre δH gröfser ist in Bezug auf die Räumlichkeit der Kugel. Man wird weiterhin einige

Digitized by Google

nach diesem abgeänderten Verfahren angestellte Versuche finden [1]).

1) Ich habe auch einige Versuche gemacht, den Ausdehnungscoëfficient der Luft nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren zu bestimmen. Das Verfahren besteht bekanntlich darin, dafs man in einem wirklichen Thermometer die Ausdehnung trockner Luft beobachtet, welche von der äufseren Luft durch ein Säulchen Quecksilber getrennt ist.

Die Thermometerröhre war kalibrirt und darauf mit gröfster Sorgfalt getheilt. Sie hielt $2^{mm},7$ innerem Durchmesser und 600 Abtheilungen auf einer Länge von 558 Mm. Man füllte dieſs Thermometer zunächst mit Quecksilber, das man in dem Behälter und der Röhre mehrmals auskochte, dann umgab man es ganz mit Eis und zeichnete den Punkt der Skale auf, wo das Quecksilber stehen blieb. Man liefs eine Portion des Quecksilbers heraus, wägte es, brachte das Thermometer abermals in Eis und zeichnete den Stand der Säule an der Skale auf. Diese Operation, an verschiedenen Stellen der Skale mehrmals wiederholt, gab folgende Resultate.

Quecksilber bei 0° zwischen:

375,8 Th.	und 602,0 Th.	=226,2 Th.	6,629	Grm.
103,0 -	- 375,8 -	=272,8 -	7,9945	-
50,9 -	- 499,0 -	=448,1 -	13,128	-

Hieraus ergiebt sich für das Gewicht Quecksilber bei 0°, welches eine Abtheilung füllt:

im ersten Zwischenraum	0,029306
- zweiten - -	0,029305
- dritten - -	0,029297
Mittel	0,029303.

Die grofse Uebereinstimmung in diesen Zahlen beweist genugsam die Genauigkeit der Theilung.

Das Quecksilber, welches bei 0° die Kugel und den Theil des Stiels bis zur Abtheilung 50,9 füllte, wog $276^{grm},916$.

Nach vollständiger Fortschaffung des Quecksilbers aus dem Apparat wurde dieser mittelst Kautschuck angefügt an eine U-förmige Röhre, die Bimstein mit Schwefelsäure benäfst enthielt; dann wurde das Thermometerrohr unter Erhitzung mittelst einiger Kohlen oft ausgepumpt. Am Ende dieses Rohrs safs ein Stück eines weiteren Rohrs, in welchem ein Tröpfchen Quecksilber, welches späterhin als Zeiger dienen sollte. Nach Füllung des Apparats mit trockner Luft versetzte man die Kugel in solche Temperatur, dafs das in die Röhre eintretende Quecksilbertröpfchen an einer zweckdienlichen Stelle stehen blieb, wenn man das Thermometer in schmelzendes Eis tauchte.

Ich will die ziemlich zahlreichen Versuche, die ich nach diesem

Digitized by Google

Die vier beschriebenen Versuchsreihen gaben also folgende Mittelwerthe:

Erste Reihe	1,36623
Zweite Reihe	1,36633
Dritte Reihe	1,36679
Vierte Reihe	1,36650
D. h. ungefähr	1,3665.

Mithin schlage ich vor als Ausdehnungscoëfficient für jeden Centigrad zwischen den beiden festen Punkten des Thermometers anzunehmen die Zahl:

0,003665 [1]).

Verfahren angestellt habe, nicht ausführlich angeben, sondern blofs bemerken, dafs es mir nicht gelang, constante Zahlen zu erhalten. Einen sehr merklichen Einfluſs auf die Stellung des Zeigers hat es, wie und wo man die Thermometerröhre erschüttert. Die Verschiebung des Zeigers scheint sogar von der Schnelligkeit der Temperaturveränderungen bedingt, was anzuzeigen scheint, dafs der Zeiger die Röhre nicht vollkommen schliefst, und das kann nach dem zuvor, S. 398, Gesagten nicht auffallend erscheinen. Was mich in dieser Meinung bestärkt, ist: dafs der Zeiger bei mehren Versuchen nicht auf denselben Punkt zurückkam, wenn das Thermometer in Eis getaucht wurde, und in der Zwischenzeit bis zum Siedpunkt des Wassers erhitzt worden war.

So blieb bei einem Versuch, bei Eintauchung des Thermometers in Eis, der Zeiger stehen auf 152,7 Th.
in siedendem Wasser auf 534,5 Th., abermals in Eis auf 154,5 -
und dennoch hatte sich der Barometerstand nicht merklich geändert.

Bei einem andern Versuch verblieb, vor der Eintauchung des Instruments in siedendes Wasser, der Zeiger im Eise
stehen auf 66,5 Th.
nach der Erhitzung auf 66,0 -
Das Barometer hatte seinen Stand in der Zwischenzeit nicht merklich geändert; allein die Aenderung hätte einen entgegengesetzten ausüben müssen.

Wie dem auch sey: ich gebe hier einige der nach dieser Methode erhaltenen Zahlen:

1,3641 ; 1,3626 ; 1,3635 ; 1,3647 ; 1,3552.

Merkwürdigerweise sind alle diese Zahlen kleiner als die nach den andern Methoden erhaltenen.

1) Hr. Babinet machte mir bemerklich, dafs der Ausdehnungscoëffi-

Digitized by Google

Wir wollen nun alle in die Berechnung der Versuche eingehenden Data erörtern, um den Fehler, welchen jedes mit sich führen könnte, zu beurtheilen. Die Formel

$$1+\alpha T=\frac{P'(1+\delta T)H}{(P'-P)(H'-h)},$$

welche den beiden ersten Reihen entspricht, enthält die Quecksilbergewichte P und P', welche sich mit einer fast absoluten Genauigkeit bestimmen lassen. Der Factor $\frac{P'}{P'-P}$ kann also, von seiner experimentellen Bestimmung herrührend, keinen merklichen Fehler mit sich bringen.

Der Factor $1+\delta T$ hängt von der Ausdehnung des Glases ab. Diese Ausdehnung wurde, wie man gesehen, bei jedem Apparate durch directe Versuche bestimmt, und kann für strenge richtig gehalten werden. Da sie überdiefs sehr klein ist, so kann ein beträchtlicher Fehler in diesem Coëfficient keinen merklichen Einflufs auf den Werth des Ausdehnungscoëfficienten der Luft ausüben.

Der Ausdehnungscoëfficient des Glases ist bestimmt in Function des Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers; für letzteren nahm ich den von Dulong und Petit gefundenen Werth $\frac{1}{55,5}=0{,}01802$. Unglücklicherweise herrscht über diesen Werth eine kleine Unsicherheit. Dulong und Petit haben nämlich in ihrer Abhandlung nur folgende Werthe für die Ausdehnung des Quecksilbers gegeben:

für jeden Grad zwischen	0°	und 100°	$\frac{1}{5550}$
- - - -	0	und 200	$\frac{1}{5425}$
- - - -	0	und 300	$\frac{1}{5300}$.

Die Temperaturen sind hiebei, wie es die berühm-

cient der Luft, wenn man für ihn die Zahl 0,36666 . . . annimmt durch den sehr einfachen Bruch $\frac{11}{30}$ dargestellt wird, was zu Rechnungen sehr bequem ist.

Digitized by Google

ten Physiker ausdrücklich sagen, in Graden des Luftthermometers unter Annahme einer Ausdehnung =0,375 gegeben. Wenn aber dieser Coëfficient unrichtig ist, wenn man die Zahl 0,3665 annehmen mufs, so ändern sich die Temperaturintervalle merklich, und die Temperatur 100° bei Dulong wird 102°,7, so dafs der Coëfficient $\frac{1}{55,5}$ um etwa $\frac{1}{30}$ zu grofs seyn würde [1]).

Indefs ist möglich, dafs der von Dulong und Petit gegebene Coëfficient der Ausdehnung des Quecksilbers zwischen 0° und 100° der ist, den sie direct durch ihre Versuche vom schmelzenden Eise an bis zum siedenden Wasser fanden, ohne ihn aus ihrer Interpolationsformel abzuleiten. In diesem Fall wäre er nicht mit demselben Fehler behaftet wie der zwischen 0° und 200° und der zwischen 0° und 300°. Wie dem auch sey: neue Versuche allein können diesen Punkt entscheiden.

Für diesen Augenblick interessirt es uns nur zu sehen, welchen Unterschied diefs in unseren Ausdehnungscoëfficienten hervorbringen konnte. Gesetzt der Coëfficient der wahren Ausdehnung des Quecksilbers zwischen 0° und 100° sey um $\frac{1}{30}$ zu grofs, so wird der Ausdehnungscoëfficient des Glases um etwa $\frac{1}{10}$ zu grofs seyn. Statt der Zahl 1,0026 hätte man also im Zähler die Zahl 1,0024, die um $\frac{2}{1000}$ kleiner ist als die erste. Dadurch würde die Zahl 1,3665 um $\frac{2}{10000}$ kleiner, d. h. zu 1,3662. Diese Aenderung übte also nur auf die vierte Decimalstelle einen Einfluſs aus; übrigens ist sie eine Correction, die sich leicht an allen meinen Zahlen anbringen läfst.

Der Factor $\frac{H}{H'-h}$, welcher die Barometermessungen einschliefst, ist am meisten Beobachtungsfehlern ausgesetzt. Physiker, die Gelegenheit gehabt, viele Barometerbeobachtungen zu machen, wissen, wie mifslich diese Beob-

1) Schon Poggendorff hat in seinen *Annalen*, Bd. XLI S. 467, diese Bemerkung gemacht.

Digitized by Google

achtungen sind, wenn man die letzte Genauigkeit erreichen will. Ich fürchte nicht zu übertreiben, wenn ich behaupte, dafs man bei einer Barometermessung für nicht mehr als $\frac{1}{10}$ Millimeter einstehen kann, wie genau übrigens die Mefsapparate seyn mögen. Die Schwierigkeit rührt daher, dafs der atmosphärische Druck unaufhörlich schwankt, diese Schwankung aber unmittelbar vom Barometer meistens nur durch eine Aenderung in der Form des Meniskus angegeben wird, und die Veränderungen geschehen nicht continuirlich, sondern stofsweise. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes hat man empfohlen, vor jeder Beobachtung das Barometer zu erschüttern, die Quecksilbersäule schwingen zu lassen; aber offenbar gelingt es nicht, auf diese Weise die Fehlerquelle vollständig zu vermeiden.

Jede der Messungen H, H', h ist einem gleichen Fehler ε ausgesetzt. Um das Maximum der Abweichung der partiellen Versuche zu ermitteln, wollen wir annehmen, die bei H, H', h gemachten Fehler seyen von solchem Zeichen, dafs sie den gröfsten Unterschied im Endresultat hervorbringen. Wir wollen also annehmen, dafs die Beobachtung, statt des richtigen Factors $\frac{H}{H'-h}$, den fehlerhaften $\frac{H+\varepsilon}{(H'-\varepsilon)-(h+\varepsilon)}$ gegeben habe. Der Fehler wird alsdann vorgestellt durch

$$\frac{H+h}{H'-h-2\varepsilon} - \frac{H}{H'-h},$$

oder:

$$\frac{\varepsilon(2H+H'-h)}{(H'-h)(H'-h-2\varepsilon)},$$

oder einfach:

$$\varepsilon\frac{2H+H'-h}{(H'-h)^2},$$

wenn man im Nenner 2ε gegen $H'-h$ vernachlässigt. So wird dann der Werth von $1+\alpha T$:

Digitized by Google

$$1+\alpha T=\frac{P'(1+\delta T)}{P'-P}\,\frac{1}{H'-h}\left[H+\varepsilon\,\frac{2H+H'-h}{H'-h}\right].$$

Gesetzt es seyen:

$$H=H'=760^{mm}\quad,\quad h=190^{mm},$$

so haben wir für den letzteren Factor:

$$760^{mm},0+\varepsilon\,\tfrac{2090}{570}\text{ oder }760^{mm},0+\varepsilon.3,67.$$

Wenn $\varepsilon=0^{mm},1$, so wird für $760^{mm},0$ der totale Fehler hervorgehen: $0^{mm},367$, d. h. $\frac{48}{100,000}$.

Dieſs giebt für die bei den Versuchen allein aus dieser Fehlerquelle mögliche gesammte Abweichung $\frac{96}{1000}$.

Mithin ist ersichtlich, daſs in der Annahme, man könne bei den Barometerbeobachtungen für nicht mehr als $\frac{1}{10}$ Millim. einstehen, die Bestimmungen der Ausdehnung der Luft wegen dieser Fehlerquelle allein einem Maximum der Abweichung von etwa $\frac{1}{1000}$ ausgesetzt sind. Man wird bemerken, daſs dieſs ungefähr der gröſste Unterschied in meinen Resultaten ist.

Soll der Ausdehnungscoëfficient der Luft bis zur dritten Decimale genau seyn, so muſs der ihn liefernde Versuch keinen gröſseren Fehler als $\frac{1}{1400}$ einschlieſsen. Der directe Versuch sagt uns nämlich nicht, daſs 1000 Theile Luft sich von 0° bis 100° um 366 Theile ausdehnen, was eine Genauigkeit von bloſs $\frac{1}{366}$ ausmachen würde, sondern, daſs 1000 Th. Luft, von 0° bis 100° erwärmt, zu 1366 werden, was eine Genauigkeit von $\frac{1}{1366}$ ausmacht.

Die für die beiden letzten Reihen gültigen Formeln bringen offenbar dieselben Fehlerquellen mit sich. Der bei Messung der Barometerstände mögliche Fehler ist wahrscheinlich sogar noch gröſser beim Apparat der dritten Reihe, weil die Röhren enger sind, und deshalb eine gröſsere Veränderlichkeit in der Capillardepression darbieten.

Es giebt aber in diesen beiden Verfahrungsarten eine andere Quelle der Unsicherheit, die in beiden ersten nicht

Digitized by Google

vorhanden ist. Sie liegt in der Bestimmung der Temperatur des Luftvolums, welches nicht erhitzt wird. Der daraus entspringende Fehler könnte sehr bedeutend seyn, wenn dieſs Volum einen etwas beträchtlichen Theil von demjenigen ausmachte, welches auf feste Temperaturen gebracht wird. Bei meinen Versuchen ist es ganz zu vernachlässigen, weil ich es so einrichtete, dafs das nicht erwärmte Luftvolum immer nur ein äufserst kleiner Theil des gesammten Volums war.

Die Temperatur T wurde aus dem während des Siedens beobachteten Barometerstand berechnet. Zu dieser Rechnung habe ich angenommen, dafs eine Veränderung von 1° im Siedpunkt des Wassers einem Druckunterschied von $26^{mm},7$ entspreche. Es ist die Zahl, welche die neuerlich von Hrn. Biot berechneten Tafeln der Spannkraft des Wasserdampfs geben. Es scheint mir genauer, diese Angabe zu gebrauchen, als die Zahlen zu nehmen, welche verschiedene Physiker durch Beobachtung der Siedtemperatur des Wassers unter verschiedenem Barometerdruck gefunden haben. Diese Beobachtungen haben keine grofse Genauigkeit, weil sie oft an ziemlich auseinanderliegenden Tagen angestellt wurden, und es wahrscheinlich ist, dafs das Instrument in der Zwischenzeit schon merkliche Veränderungen durch Verrückung seiner festen Punkte erlitten hatte.

Damit diese Versuche unzweifelhafte Resultate gäben, müfste man den Siedpunkt des Wassers unter verschiedenem Druck zu sehr nahe zusammenliegenden Zeiten beobachten, z. B. in einem Apparat, wo man den Druck nach Belieben abändern kann, wie in dem des Hrn. Tabarié. Man könnte selbst eine Reihe von Beobachtungen machen, indem man einen Berg bestiege und dabei das Thermometer fortwährend im Sieden erhielte, um die Verschiebung der festen Punkte möglichst zu verhüten.

Wie dem auch sey: die von mir angenommene Zahl

Digitized by Google

mufs der Wahrheit sehr nahe kommen, und der daraus für den Ausdehnungscoëfficienten der Luft entspringende Fehler ganz unmerklich seyn.

Meine Barometerbeobachtungen sind an einem Fortin'schen Gefäfsbarometer gemacht, das sorgfältig mit dem, wegen der Capillardepression berichtigten, Barometer der Pariser Sternwarte verglichen worden. Alle meine Beobachtungen sind durch Rechnung auf letzteres Instrument zurückgeführt.

Uebrigens würde ein kleiner constanter Unterschied in den absoluten Werthen aller Barometerstände keinen merklichen Einfluſs auf den Ausdehnungscoëfficienten der Luft ausgeübt haben, da es sich hier nur um Ermittlung der Temperatur des Dampfes handelt, und dessen Einfluſs ist hier ganz unmerklich.

Zweiter Theil. Ueber die Ausdehnung einiger anderen Gase.

Da sich der früher angenommene Coëfficient der Ausdehnung der Luft um $\frac{1}{377}$ unrichtig befand, so kann man es offenbar nicht mehr als bewiesen ansehen, daſs alle Gase gleichen Ausdehnungscoëfficienten besitzen. Neue Versuche sind nöthig, um zu entscheiden, ob dieses Gesetz streng richtig oder nur angenähert sey.

Ich habe Versuche angestellt mit Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, schwefliger Säure, Cyan, Stickstoffoxydul, Chlorwasserstoff und Ammoniak. Die meisten dieser Versuche wurden nach dem Verfahren II, einige nach dem Verfahren IV unternommen.

Ich muſs zunächst Einiges darüber sagen, wie ich verfuhr, wenn ich das Verfahren II befolgte. Nachdem der Ballon war in dem Siedgefäfs aufgehängt und mit dem Trocken-Apparat verbunden worden, wurde er oftmals ausgepumpt und langsam wieder mit Luft gefüllt, um ihn wohl auszutrocknen; dann knüpfte man an die zweite Tubulatur der Pumpe den zur Entwicklung des Gases dienenden Apparat. Aus diesem Apparat lieſs man

Digitized by Google

das Gas, in dem Maafse als es sich entwickelte, durch allmäliges Oeffnen des Hahns in den zuvor luftleer gemachten Ballon strömen, wobei man den Gang der Operation nach einem Sicherheitsrohr beurtheilte, welches sich an einer Stelle des Entwicklungsapparats befand. Sobald der Ballon mit Gas gefüllt war, pumpte man ihn aus, liefs das Gas abermals einströmen, und wiederholte diefs vier oder fünf Mal. Uebrigens verfuhr man wie S. 403 gesagt.

Zu diesen Versuchen benutzte ich den Ballon VI (S. 407), und zwei neue Ballone VII und VIII, für welche ich folgende Angaben erhielt:

	Ballon VII.	Ballon VIII.
$P =$	$4358^{grm},15$	$4250^{grm},70$
$p =$	$67\ ,17$	$65\ ,10$
$H_t =$	$753^{mm},62$	$752^{mm},68$
$T_t =$	$99°,76$	$99°,73$

woraus:

$100\ \delta =$	0,002291	0,002385
$c =$	$0,^{mm},10$	$0^{mm},10.$

Die nach dieser Methode für verschiedene Gase erhaltenen Resultate stelle ich in folgender Tafel zusammen:

Digitized by Google

		H.	H'.	$h+c$.	P'.	P.	T.	$1+100\,\alpha$.	Mittel.
1) Stickstoff	(VI)	760,19	759,49	193,89	70,48	4926,4	100°,00	1,36675	
	(VI)	761,87	760,56	194,16	67,93	—	100 ,07	1,36686	
	(VIII)	765,73	765,28	196,43	57,00	4250,0	100 ,22	1,36685	1,36682
2) Sauerstoff		—	—	—	—	—	—	$\frac{0}{0}$	
3) Wasserstoff . .	(VIII)	755,67	756,14	193,99	58,75	4250,0	99 ,84	1,36692	
	(VII)	756,27	756,47	198,04	28,49	4357,0	99 ,86	1,36682	
	(VIII)	758,94	759,26	194,09	64,16	4250,0	99 ,97	1,36677	
	(VII)	759,21	761,24	199,81	35,44	4357,0	99 ,97	1,36662	1,36678
4) Kohlenoxyd . .	(VIII)	767,91	767,76	197,29	56,65	4250,0	100 ,29	1,36647	
	(VII)	767,81	767,95	202,21	24,30	4357,0	100 ,29	1,36686	1,36667
5) Kohlensäure . .	(VI)	754,73	754,05	194,21	59,17	4926,4	99 ,80	1,36844	
	(VI)	749,47	746,28	191,11	54,84	—	99 ,61	1,36981	
	(VI)	745,18	744,60	189,95	73,55	—	99 ,44	1,36913	
	(VI)	749,52	748,77	191,05	72,07	—	99 ,61	1,36848	1,36896
6) Cyan	(VIII)	758,62	758,86	194,22	65,22	4250,0	99 ,95	1,36792	
	(VII)	758,97	759,16	196,84	49,50	4357,0	99 ,96	1,36850	1,36821

Digitized by Google

7) Stickstoffoxydul (VIII)	759,62	765,10	198,40	75,07	4250,0	99°,99	1,36768	
(VI)	760,16	765,47	204,10	37,82	4956,4	100 ,00	1,36780	
(VII)	765,46	765,11	197,80	50,05	4357,0	100 ,20	1,36742	1,36763
8) Schweflige Säure (VI)	757,16	756,71	197,82	32,60	4926,4	99 ,89	1,36738	
(VIII)	752,89	752,02	190,86	64,82	4250,0	99 ,73	1,36667	
(VII)	752,49	751,82	195,41	31,60	4357,0	99 ,72	1,36645	
(VI)	751,95	758,22	202,14	39,10	4926,4	99 ,70	1,36734	1,36696
9) Chlorwasserstoff (VIII)	763,03	759,30	193,50	51,82	4250,0	100 ,11	1,36800	
(VII)	762,94	759,04	195,45	37,65	4357,0	100 ,11	1,36825	1,36812
10) Ammoniak	—	—	—	—	—	—	—	

Digitized by Google

Ich werde ein Paar Worte über die Bereitungsweise der Gase hinzufügen:

1) *Stickstoff.* — Dieſs Gas wurde erhalten, indem man der Luft durch Hinleiten über Kupferdrehspähne [1]), die in einem Glasrohre glühten, den Sauerstoff entzog. Die Röhre stand in Gemeinschaft mit der Tubulatur der Pumpe. Nachdem der Ballon luftleer gemacht worden, öffnete man nach und nach den Hahn; die über das glühende Kupfer fortstreichende Luft verlor ihren Sauerstoff und setzte hierauf ihre Feuchtigkeit in dem Trokken-Apparat ab.

2) *Sauerstoff.* — Ich habe mehre Versuche mit Sauerstoffgas gemacht, aber dabei so abweichende Resultate erhalten, daſs es unmöglich war, daraus ein Resultat zu ziehen. Das Quecksilber kann, selbst eine ziemlich kurze Zeit, nicht mit Sauerstoffgas in Berührung gelassen werden, ohne eine geringe Menge dieses Gases zu absorbiren. Auf seiner Oberfläche zeigen sich bald Anzeigen von Oxydation, und es läſst Spuren auf dem Glase zurück.

Dieselbe Erscheinung zeigt das Quecksilber in Berührung mit der Luft; allein die Veränderung ist langsamer, und es bedarf mehrer Wochen, damit sie sichtbar werde.

Der Sauerstoff war durch Glühen von chlorsaurem Kali bereitet.

3) *Wasserstoff.* — Dieſs Gas ward durch Auflösung von Zink in verdünnter Schwefelsäure bereitet. Ehe es in die Pumpe und den Trockenapparat gelangte, durchstrich es zwei, ein Meter lange Röhren, voll mit Kalilauge benäſster Bimsteinstücke, und eine dritte Röhre, voll mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd benäſster Bimsteinstücke. Das Gas war ganz geruchlos. Die Einschaltung der beiden Röhren, die Bimstein mit

1) Die Kupferspähne waren erst durch Rösten an der Luft oxydirt und darauf durch einen Strom Wasserstoff reducirt.

Digitized by Google

Kalilauge enthielten, war nothwendig, um die kleine Menge von öligem riechenden Dampf zurückzuhalten, den das Wasserstoffgas immer in hinlänglicher Menge mitschleppt um merklich in seiner Ausdehnung geändert zu werden. Bei einem Versuch, wo das Wasserstoffgas blofs eine mit Wasser gefüllte Waschflasche durchstrich, fand ich für seinen Ausdehnungscoëfficienten die Zahl 0,3686. Ein zweiter Versuch, bei dem die Waschflasche Kalilauge enthielt, gab die Zahl 0,3679.

4) *Kohlenoxyd.* — Bereitet durch Zersetzung von Oxalsäure mittelst concentrirter Schwefelsäure. Um das Gas von der Kohlensäure zu befreien, wurde es erstlich durch eine Flasche mit Aetzlauge geleitet, dann durch eine Röhre voll mit Aetzlauge getränkten Bimsteins. Von da ging es in den Trocken-Apparat.

5) *Kohlensäure.* — Erhalten aus weifsem Marmor mittelst verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Das Gas durchstrich eine mit Wasser gefüllte Waschflasche und ging von da in den Trocken-Apparat.

6) *Cyan.* — Bereitet durch Zersetzung von Cyanquecksilber mittelst Erhitzung in einer kleinen Glasretorte. Es ging durch eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte und mit einem Sicherheitsrohr versehene Flasche, die zur Regulirung der Hineinleitung des Gases diente.

7) *Stickstoffoxydul.* — Bereitet durch Erhitzung von salpetersaurem Ammoniak in einer Retorte. Es durchstrich, bevor es in den Trocken-Apparat gelangte, eine Flasche mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul.

8) *Schweflige Säure.* — Dargestellt durch Erhitzung von Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure. Das Gas ging durch eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche, dann in den Trocken-Apparat.

9) *Chlorwasserstoff.* — Erhalten durch Zersetzung von Kochsalz mit concentrirter Schwefelsäure. Das Gas

Digitized by Google

ging durch eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Flasche, darauf durch zwei Röhren mit geschwefelsäuertem Bimstein.

Die Versuche mit dem Chlorwasserstoffgas boten nichts besonderes dar. Das Quecksilber behielt seinen Glanz. Dennoch konnte ich den erhaltenen Resultaten nicht ganz trauen. Das Quecksilber schien zwar von dem Chlorwasserstoffgas allein nicht angegriffen zu werden; allein es wurde es schnell, so wie diesem Gase Sauerstoff beigemengt war. Nun begreift man leicht, dafs einige Tausendstel Luft, dem Chlorwasserstoffgas im Ballon beigemengt, hinreichen werden, um eine sehr merkliche Absorption des Gases zu bewirken, und folglich die Ausdehnung zu stören.

10) *Ammoniakgas.* — Bereitet durch gelindes Erwärmen einer concentrirten wäfsrigen Auflösung des Gases. Es durchstrich eine ein Meter lange Röhre voll gröblich zerstofsenen Aetzkalis.

Das Ammoniakgas gab mir die abweichendsten Zahlen. Das Quecksilber schien auf seiner Oberfläche stark verändert zu werden; es zog Fäden (*il faisait la queue*); offenbar hatte es Gas absorbirt; allein es war mir unmöglich die stattgefundene chemische Reaction aufzuklären.

Je nachdem das Gas mehr oder weniger lang über Quecksilber gestanden hatte, erhielt ich successiv die Zahlen 0,370 ; 0,371 ; 0,373.

Aus der vorstehenden Tafel ersieht man, dafs Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd so gut wie gleiche Ausdehnungscoëfficienten mit der Luft besitzen, wenigstens unter den bei den Versuchen obwaltenden Umständen, d. h. wenn die Gase sich bei Siedhitze des Wassers unter dem Druck der Atmosphäre und beim Schmelzpunkt des Eises unter dem Druck von etwa 550 Millim. Quecksilber befinden.

Kohlensäure, Stickstoffoxydul und Cyan zeigten dagegen unter denselben Umständen einen stärkeren Ausdehnungscoëfficienten.

Digitized by Google

Schwefligsaures Gas gab etwas stärkere Zahlen als die ersten Gase; allein der Unterschied ist so gering, dafs man nicht weifs, ob er nicht den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden mufs.

Vom Chlorwasserstoffgas will ich nicht sprechen, da ich die mit diesem erhaltenen Zahlen für etwas unsicher halte.

Meine Versuche scheinen demnach zu beweisen, dafs die Gase, unter gleichen Umständen, nicht genau denselben Ausdehnungscoëfficienten besitzen. Bei den von mir untersuchten Gasen und unter den bei den Versuchen obwaltenden Umständen schwankt dieser Coëfficient von 0,3665 bis 0,3685.

Diese Schwankung kann nicht dem Umstand zugeschrieben werden, dafs diese Gase sich bei der Temperatur des schmelzenden Eises und unter dem Druck $0^m,550$ ihren Liquefactionspunkt nahe befinden. Denn die schweflige Säure, die unter allen Gasen am leichtesten flüssig wird, hat dennoch einen kleineren Ausdehnungscoëfficienten als die Kohlensäure, welche bei 0° noch um 90 Grad von ihrem Liquefactionspunkt entfernt ist.

Die Aenderung, die man an einem der schönsten Gesetze der Physik anbringen müfste, schien mir zu gewichtig, als dafs ich nicht hätte suchen sollen, sie durch andere Experimente zu unterstützen.

Ich begann damit, mehre Bestimmungen nach dem Verfahren IV zu machen, unter genauer Anwendung desselben Apparats, der bei der Luft gebraucht worden.

Mit der *Kohlensäure* erhielt ich folgende Resultate:

Erste Periode.

	H.	T.	t.	H'.	h'.	t'.	$1+100\,\alpha$.
1	756,52	99°,87	13°,4	755,47	200,58	13°,0	1,36831
2	757,54	99 ,91	12 ,9	758,02	202,55	11 ,7	1,36857
						Mittel	1,36844.

Digitized by Google

Zweite Periode.

	H''.	t''.	H'''.	T'''.	h'''.	t'''.	$1+100\alpha$.
1	758,47	11°,8	758,80	99°,95	275,67	14°,8	1,36846
2	758,47	11 ,8	759,10	99 ,97	275,51	14 ,1	1,36866
						Mittel	1,36856.

Diese Versuche geben fast dieselbe Zahl, wie nach dem Verfahren II gefunden wurde.

Ein Versuch mit *Stickstoff* gab Folgendes:

Erste Periode.

H.	T.	t.	H'.	h'.	t'.	$1+100\alpha$.
747,03	99°52	4°,2	748,08	198,39	3°,6	1,36701

Zweite Periode.

H''.	t''.	H'''.	T'''.	h'''.	t'''.	$1+100\alpha$.
747,72	3°,6	748,49	99°,57	269,73	3°,9	1,36797
					Mittel	1,36749

Das Mittel aus den zuvor angeführten und nach dem Verfahren II angestellten Versuchen ist $=1{,}36763$.

Die *schweflige Säure* gab, wie wir gesehen, mittelst des Verfahrens II beinahe denselben Ausdehnungscoëfficienten wie die Luft. Ich wollte nun sehen, ob dieser Coëfficient gröfser würde, wenn man bedeutendere Drucke anwendete. Ein Veruch nach Verfahren IV gab:

Erste Periode.

H.	T.	t.	H'.	h'.	t'.	$1+100\alpha$.
742,08	99°,33	5°,6	742°,31	196,64	4°,5	1,36689

Zweite Periode.

H''.	t''.	H'''.	T'''.	h'''.	t'''.	$1+100\alpha$.
742,49	5°,3	742,85	99°,36	267,64	6°,6	1,36777

Die in der ersten Periode des Versuchs erhaltene Zahl ist identisch mit der, welche die Versuche nach dem Verfahren II lieferten, während die zweite Periode, d. h. die unter stärkerem Druck erhaltene, bedeutend gröfser ist.

Bei Anstellung eines zweiten Versuchs wurde das

Digitized by Google

Gas, als es bei 0° war, einem etwas stärkeren Druck als der atmosphärische unterworfen. Der Ballon war mit Eis umhüllt, und das Seitenrohr mit dem die schweflige Säure entwickelnden Gefäfs verbunden, als man durch Oeffnen des Hahns das Quecksilber ausfliefsen liefs, so dafs das Rohr FH sich ganz mit dem schwefligsauren Gase füllte. Darauf verschlofs man die Röhre p vor der Lampe, schüttete Quecksilber in das Rohr G bis in der Röhre FH das Niveau bei α stand, beobachtete nun den Niveau-Unterschied h zwischen beiden Menisken, nahm das Eis fort, und brachte den Ballon in die Siedhitze des Wassers, wie gewöhnlich. So erhielt man:

$H.$	$t.$	$h.$	$H'.$	$T'.$	$h'.$	$t'.$	$1+100\,\alpha.$
743,59	5°,6	28,69	743,92	99°,40	308,22	6°,1	1,36907

Endlich machte man einen dritten Versuch bei noch bedeutenderem Druck. Zu dem Ende ersetzte man die Röhre FH durch eine andere, deren unterer Theil bedeutend weiter war; man sieht dieselbe abgebildet in Fig. 4 Taf. V.

Genau verfahrend wie beim zweiten Versuch, fand sich:

$H.$	$t.$	$h.$	$H'.$	$T'.$	$h'.$	$t'.$	$1+100\,\alpha.$
764,77	5°,9	136,29	764,64	100°,17	469,71	7°,00	1,37413

Somit hat mir das schwefligsaure Gas gegeben:

Bei 0° unter dem Druck:	Bei 100° unter dem Druck:	Ausdehnungs-coëfficient:
545^{mm},67	742^{mm},08	1,36689
742 ,49	1010 ,49	1,36777
772 ,28	1052 ,14	1,36907
901 ,06	1234 ,35	1,37413.

Der Ausdehnungscoëfficient des schwefligsauren Gases nimmt also merklich zu, so wie dasselbe einem gröfseren Druck ausgesetzt wird. Wahrscheinlich gilt das

Digitized by Google

selbe von den übrigen zusammengesetzten Gasen, welche auch nicht genau das Mariottesche Gesetz befolgen.

Eine ähnliche Veränderlichkeit zeigt sich, obwohl weniger hervorstechend, bei der Kohlensäure. Wie wir gesehen, gab das Verfahren IV, auf dieses Gas angewandt:

Druck bei 0°:	Druck bei 100:	Ausdehnung:
554mm,89	556mm,52	1,36831
555 ,47	757 ,54	1,36857
758 ,47	1034 ,47	1,36846
759 ,10	1034 ,10	1,36866.

Die Verschiedenheit ist nicht merklich; allein ein mit dem erwähnten abgeänderten Apparat angestellter Versuch gab:

$H.$	$t.$	$h.$	$H'.$	$T'.$	$t'.$	$h'.$
766,32	6°,4	134,77	766,14	100°,23	6°,4	464,23

woraus:

$$\frac{\varrho}{V} = 0{,}00366 \quad \text{und} \quad 1 + 100\,\alpha = 1{,}36943$$

mithin war als das Kohlensäuregas sich

bei 0° unter dem Druck 901mm,09

und bei 100 - - - 1230 ,37

befand, sein Ausdehnungscoëfficient etwas gröfser.

Ich habe einen Apparat construirt, mittelst dessen man die ungleiche Ausdehnung der Gase augenscheinlich machen und zugleich genau messen kann. Es ist eine Art Differentialthermometer, bestehend aus zwei Ballonen von gleicher Geräumigkeit, die in Thermometerröhren endigen, und genau wie der Ballon des Verfahrens IV (Taf. V Fig. 1) vorgerichtet sind. Jeder Ballon gemeinschaftet mit einem ähnlichen Rohre wie FH in Fig. 1 und 2 Taf. V, das in einem dreiarmigen und mit einem Hahne versehenen Eisenstück eingekittet ist (Taf. V Fig. 3). Die dritte, intermediäre Tubulatur trägt ein Barometerrohr. Die beiden Röhren FGH und $F'G'H'$ sind von

ei-

Digitized by Google

einer und derselben wohl cylindrischen Röhre genommen, und haben genau gleiche Form erhalten; sie sind auch in den Tubulaturen auf eine möglichst gleiche Weise eingefügt. Man füllt den einen Ballon mit trockner Luft und den andern mit dem, hinsichtlich seiner Ausdehnung, mit der Luft zu vergleichenden Gase. Beide Ballone sind übrigens in demselben Blechkasten angebracht.

Nachdem man die Ballone mit Eis umgeben, und das Quecksilber mit einem auf der einen Röhre gemachten Strich in Niveau gebracht hat, verschliefst man vor der Lampe die beiden Seitenröhren *op*. Das Quecksilber befindet sich dann in den beiden Röhren *FGH*, *F'G'H'*, und in der intermediären Barometerröhre nothwendig in gleichem Niveau. Man schafft nun das Eis fort, gieſst Wasser in das Blechgefäſs, bringt dieses zum Sieden, schüttet Quecksilber in die Barometerröhre, um das Niveau in der Röhre *FGH* auf demselben Punkt zu erhalten. Wenn die beiden Gase einen gleichen Ausdehnungscoëfficienten haben, müssen noch die beiden Menisken in den Röhren *FGH* und *F'G'H'* in demselben Niveau seyn; dagegen wird ein Höhen-Unterschied vorhanden seyn, wenn die Ausdehnungen ungleich sind.

Es würde recht schwierig seyn, zwei Ballone zu finden, die, nach Anlöthung an ihre Thermometerröhre, genau gleiche Geräumigkeit besäſsen, und die Röhren *FGH* und *F'G'H'* so einzurichten, daſs die Luftvolume in dem oberen Theile dieser Röhren vollkommen gleich wären, wenn das Quecksilber sich in demselben Niveau befindet, und an den auf einen der Röhren gemachten Visirpunkt tritt. Indeſs ist dieſs nicht nöthig; es genügt, daſs das Verhältniſs $\frac{v}{V}$ gleich sey für beide Apparate. Zu dem Ende braucht man nur die beiden Ballone von ungefähr gleicher Geräumigkeit zu nehmen, sie an ihre Thermometerröhren zu löthen und dann sorgfältig mit destillirtem Wasser auszumessen. Eben so aicht man

Digitized by Google

mit Quecksilber den kleinen Raum in dem Theil $F\alpha$ der Röhre FGH bis zum Visirpunkt α; auf die andere Röhre $F'G'H'$ zieht man zwei Striche α' und α'', und füllt mit Quecksilber den Raum bis α' und den zwischen den beiden Strichen α' und α''.

Ist dieſs geschehen, so kennt man das Verhältniſs $\frac{v}{V}$ für den ersten Ballon und das Volum V' des zweiten Ballons; alsdann muſs v' gleich seyn $= \frac{v}{V} . V'$. Es ist leicht auf der Röhre $G'H'$ den Punkt zu bestimmen, welchem dieses Volum v' entspricht; man berechnet seine Entfernung d vom Strich α.

Nach Einkittung der Röhre FGH in ihre Tubulatur und Anheftung des Apparats an sein verticales Brett, befestigt man die Röhre $F'G'H'$ in der gehörigen Lage. Zu dem Ende mißt man mittelst des Kathetometers das Niveau des Visirpunkts α auf der Röhre FGH, und dreht das Fernrohr gegen die Röhre $F'G'H'$. Wenn diese letzte Röhre sich in der gehörigen Lage befindet, so muſs das Fadenkreuz des Fernrohrs auf den Punkt zeigen, der dem Volum v' entspricht. Folglich muſs sich der Strich α' in einer Höhe d darüber oder darunter befinden. Man versichert sich mit dem Instrumente, ob dieſs wirklich der Fall sey, d. h. man hebt oder senkt das Fernrohr um die Gröſse d und stellt die Röhre $F'G'H'$ so, daſs der Strich α' vom Horizontalfaden des Fernrohrs in seiner neuen Lage gedeckt werde; darauf kittet man die Röhre fest.

Um zu sehen, ob der Differential-Apparat zweckmäſsig aufgestellt sey, macht man zuvörderst einen Versuch mit trockner Luft, mit welcher man beide Ballone füllt. Man verschlieſst die beiden Seitenröhre, wenn die Ballone im schmelzenden Eise liegen und das Quecksilber an α auf der Röhre FGH getreten ist. Die drei Quecksilbersäulen sind dann in gleichem Niveau. Man

Digitized by Google

bringt das Wasser im Gefäfs zum Sieden, und führt das Niveau des Quecksilbers auf α zurück. Ist der Apparat wohl eingerichtet, so mufs das Quecksilber sich in der Röhre $F'G'H'$ auf genau gleicher Höhe befinden.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate macht man noch einleuchtender, wenn man einen zweiten Versuch anstellt, bei welchem man in den Ballon, der zuvor die Luft einschlofs, das auf seine Ausdehnung zu vergleichende Gas einschliefst, und dagegen den Ballon, der beim ersten Versuch das Gas enthielt, mit atmosphärischer Luft füllt.

Für die Ausdehnung des Gases in diesem Apparat, hat man, wenn man die Bezeichnungen der S. 560 beibehält, die Formel:

$$1+\alpha T=\frac{(H'''+h''')(1+\delta T)}{H''-\frac{v}{V}\left(\frac{1}{1+\alpha t}\right)(H'''+h'''-H'')}.$$

Differentiirt man in Bezug auf α und h''', beachtend, dafs der Factor

$$\frac{v}{V}\cdot\frac{1}{1+\alpha t}\cdot(H'''+h'''-H'')$$

wegen seiner Kleinheit als constant und als gleich k gesetzt werden kann, so kommt:

$$d\alpha=\frac{(1+\alpha T)\,dh''}{H''-k}$$

weshalb man einfach setzen kann:

$$\Delta\alpha=\frac{\Delta h'''}{H''},$$

d. h. der Unterschied der Ausdehnungscoëfficienten beider Gase ist gleich dem Niveau-Unterschiede der Quecksilbersäulen in den beiden Röhren FGH und $F'G'H'$, dividirt durch den Barometerstand zur Zeit als, bei Umgebung der Ballone mit Eis, die beiden Röhren verschlossen wurden.

Diefs Resultat ist indefs nicht ganz richtig, weil man

Digitized by Google

die Veränderung des Verhältnisses $\frac{v}{V}$ vernachlässigt, das, für das Gas, welches sich nicht so wie die Luft ausdehnt, nicht gleich ist bei 100° und bei 0°. Wenn aber der Unterschied der Ausdehnungen sehr gering ist, entsteht aus dieser Vernachlässigung kein beachtenswerther Fehler. Es ist übrigens leicht, ihn in Rechnung zu ziehen.

Ein nach dieser Methode angestellter vergleichender Versuch mit Kohlensäure und mit atmosphärischer Luft gab:

$$\Delta h''' = 1^{mm},48 \text{ und } H'' = 757^{mm},20,$$

folglich:

$$\Delta\alpha = \frac{1,48}{757,20} = 0,002 \text{ ungefähr,}$$

d. h. der Ausdehnungscoëfficient des kohlensauren Gases ist um 0,002 gröfser als der der Luft; diefs bringt ihn auf 0,3685, eine Zahl, die wirklich früher (S. 577) gefunden wurde.

Um die Genauigkeit des Differential-Apparats zu prüfen, füllte ich beide Apparate mit trockner Luft. Ich fand dann:

$$\Delta h''' = 0^{mm},08.$$

Dieser Unterschied, wahrscheinlich daraus entsprungen, dafs die Röhren nicht ganz genau ajustirt waren, ist gänzlich zu vernachlässigen.

III. *Ueber die Ausdehnung des Glases; von Hrn. Regnault.*

(*Annal. de chim. et de phys. S. III T. IV p.* 64.)

Im Laufe meiner Untersuchungen über die Ausdehnung der Gase hatte ich Gelegenheit, viele Bestimmungen vom Ausdehnungscoëfficienten des Glases zu machen. In die-

Digitized by Google

ser Notiz will ich die erhaltenen Zahlen zusammenstellen und einige Versuche hinzufügen, die ich anstellte, um die Gränzen, zwischen denen die Ausdehnungscoëfficienten bei verschiedenen Glassorten schwanken, zu ermitteln, und zu sehen, ob sie constant bleiben für ein und dasselbe Glas in den verschiedenen Formen, die man ihm vor der Glasbläserlampe geben kann.

Die mit Röhren aus gewöhnlichem Glase von 25 bis 30 Millim. Durchmesser angestellten Versuche, die in vorstehender Abhandlung angeführt wurden, gaben folgende Zahlen:

0,002714	0,002592	0,002583	0,002548
0,002576	0,002555	0,002537	0,002551
0,002601	0,002576	0,002544	0,002570.

Die fünf letzten Bestimmungen wurden von einer und derselben Röhre erhalten.

Diesen Resultaten will ich noch einige andere, mit einem Gewichtsthermometer erhaltene hinzufügen. Diefs Thermometer, aus einer Röhre von 30 Mm. Durchmesser gebildet, befand sich neben dem Luftthermometer in dem Apparat Taf. IV Fig. 13 und 14, der zur dritten Versuchsreihe über die Ausdehnung der Luft diente. Es lieferte folgende Resultate. Die Bezeichnungen sind dieselben wie in der Tafel S. 399.

$P.$	$p.$	$H_t.$	$T_t.$	$100\,\delta.$
1343$^{grm.}$,82	20$^{grm.}$,373	763,65	100°,14	0,002605
- -	20 ,4546	769,02	100 ,34	0,002575
- -	20 ,344	754,19	99 ,88	0,002588
- -	20 ,4366	767,25	100 ,27	0,002577
- -	20 ,412	762,89	100 ,10	0,002570
- -	20 ,345	751,39	99 ,68	0,002557
- -	20 ,259	741,39	99 ,31	0,002566
- -	20 ,2915	746,23	99 ,49	0,002568
- -	20 ,318	751,05	99 ,67	0,002570

1) Diefs Quecksilberthermometer war in dem Apparat angebracht worden, um die vom Barometerdruck abhängige Veränderung des Sied-

Digitized by Google

Aus diesen Resultaten ersieht man, dafs die mittelst eines und desselben Apparates bei aufeinanderfolgenden Versuchen erhaltenen Coëfficienten nicht sehr von einander abweichen; indefs sind doch die Unterschiede zu grofs als dafs man sie Beobachtungsfehlern zuschreiben könnte. Sie zeigen, dafs die Ausdehnung eines und desselben Glasapparats zwischen denselben Temperaturgränzen nicht immer dieselbe ist. Uebrigens sind es diese Unregelmäfsigkeiten der Ausdehnung des Glases, welche die Verschiebung der festen Punkte bei Thermometern bewirken.

Dulong und Petit, in ihrer grofsen Arbeit über die Wärme, geben an, dafs sie für verschiedene Glasarten, die sie untersuchten, einen gleichen Ausdehnungscoëfficienten gefunden haben. Diese Gleichheit ist offenbar ein reiner Zufall, wie man aus den seitdem von mehren Physikern angestellten Versuchen ersehen kann. Indefs, da man einwenden kann, diese letzteren Versuche seyen nicht alle unter gleichen Umständen angestellt, und deshalb nicht alle vergleichbar, so habe ich es für nützlich gehalten, einige Bestimmungen von den hauptsächlichsten der zu physikalischen Apparaten angewandt werdenden Glassorten zu unternehmen.

Diese Versuche zeigen, dafs die Ausdehnung der verschiedenen Glassorten zwischen sehr ausgedehnten Gränzen schwankt, ja, dafs sogar eine und dieselbe Glassorte nicht gleichen Coëfficient zeigt, je nachdem sie Röhrenform besitzt oder zu Kugeln von verschiedener Gröfse ausgeblasen ist.

punktes des Wassers zu bestimmen; allein, wie schon vorhin (S. 569) erwähnt, halte ich die so ausgeführten Versuche keiner hinlänglichen Genauigkeit fähig.

Digitized by Google

Diese Resultate zeigen sich deutlich in der folgenden Tafel:

	P	p.	H_t.	T_t.	100 δ.
	grm.	grm.	mm.		
1)	Weifses Glas, Röhre				
	296,804	4,464	749,42	99°,61	0,002648
2)	dito Kugel v. 46mm Durchm.				
	757,800	11,450	752,12	99 ,71	0,002592
3)	dito dito v. 33mm Durchm.				
	244,063	3,7125	756,78	99 ,88	0,002514
4)	Grünes Glas, Röhre				
	352,011	5,414	749,25	99 ,60	0,002299
5)	dito Kugel v. 36mm Durchm.				
	309,315	4,809	746,38	99 ,49	0,002132
6)	Schwedisches Glas, Röhre				
	633,962	9,742	758,14	99 ,93	0,002363
7)	dito Kugel v. 34mm Durchm.				
	251,739	3,849	757,62	99 ,91	0,002441
8)	dito dito v. 32mm Durchm.				
	221,980	3,395	753,96	99 ,77	0,002411
9)	Unschmelzbar. franz. Glas, Röhre				
	568,564	8,855	756,57	99 ,87	0,002142
10)	dito Kugel v. 32mm Durchm.				
	258,443	3,996	754,06	99 ,77	0,002242
11)	Gewöhnl. Krystallglas, Röhre				
	644,643	10,055	753,72	99 ,76	0,002101
12)	dito Kugel v. 39mm Durchm.				
	397,342	6,112	754,88	99 ,81	0,002330
13)	Ballon *A.* (S. 557)				0,002304
14)	Ballon *C.*				0,002349

Die Unterschiede zwischen der Ausdehnung eines und desselben Glases, wenn es zu Röhren oder zu Kugeln von verschiedener Gröfse ausgeblasen ist, scheinen keinem einfachen Gesetze unterworfen zu seyn. So zeigte das weifse Glas (No. 1, 2, 3) und das grüne Glas No. 4 und 5) als Kugel eine schwächere Ausdehnung denn als Röhre. Das Gegentheil findet statt bei dem schwedischen

Digitized by Google

Glase (No. 6, 7, 8) dem unschmelzbaren französischen (No. 9 und 10) und dem Krystallglase (No. 11 und 12) [1]).

Ein und dasselbe Glas, zur Kugel ausgeblasen, scheint einen desto gröfseren Ausdehnungscoëfficienten zu besitzen, als deren Durchmesser gröfser, oder vielmehr als deren Wanddicke kleiner ist.

Jedenfalls sieht man, welchen Fehlern man sich bei genauen Versuchen aussetzt, wenn man die Ausdehnung eines Glasapparats nach der Zahl berechnet, die man durch einen directen Versuch an einer Röhre oder Kugel von derselben Materie erhalten hat, und, noch weit mehr, wenn es nach der linearen Ausdehnung eines Glasstabes geschieht, wie es mehre sehr ausgezeichnete Physiker gethan haben.

IV. *Ueber die chemischen Strahlen des Lichts und deren elektrischen Wirkungen; von Hrn. E. Becquerel.*

(Ueberreicht der Pariser Academie am 26. Juli 1841. — Aus den *Bibl. univ. N. S. T. XXXV p.* 136.)

In einer Abhandlung, welche ich der Academie der Wissenschaften am 4. Nov. 1839 vorzulegen die Ehre hatte, bemühte ich mich, die elektrischen Effecte der chemischen Veränderungen nachzuweisen, welche die Körper

1) Ich wünschte, ich hätte dieser Notiz eine chemische Analyse der auf ihren Ausdehnungscoëfficienten untersuchten Glassorten beifügen können; man würde dann den Einfluss der Natur und Verhältnisse der Bestandtheile des Glases auf diese Ausdehnung beurtheilen können. Ich hatte nicht Zeit, diese Untersuchungen vorzunehmen, habe aber die zu diesen Versuchen angewandten Glassorten sorgfältig aufbewahrt, hoffend später Gelegenheit zu haben, eine Analyse machen zu können.

Digitized by Google

unter Einfluſs des das Licht begleitenden chemischen Agens erleiden [1]). Ich zeigte, daſs, wenn man zwei Platin- oder Goldplatten, die sich horizontal in einem mit Wasser gefüllten, nur oben vom Sonnenlicht getroffenen Gefäſs befinden, mit einer sehr dünnen Schicht von Chlor- oder Bromsilber bestreicht, und bloſs eine der Platten beleuchtet, sogleich von dem mit den Platten verbundenen Galvanometer ein elektrischer Strom angezeigt wird. Aus der Richtung des Stroms ersieht man, daſs die der Strahlung ausgesetzte Platte positive Elektricität annimmt. Dieser Vorgang zeigt, daſs Chlor- und Bromsilber, bei der Veränderung durch die chemische Strahlung, einen Theil ihrer Elemente verlieren, wie es überdieſs die chemischen Analysen erweisen. Dieser elektrischen Wirkungen habe ich mich bedient, um die Reihenfolge verschiedener Schirme rücksichtlich der auf diese Substanzen einwirkenden chemischen Strahlung zu studiren, und habe dabei gezeigt, daſs es nur die brechbarsten Strahlen des Sonnenspectrums sind, welche eine Wirkung äuſsern.

Statt der mit Chlor- oder Bromsilber bestrichenen Platinplatten kann man auch Silberplatten anwenden, die, durch Einwirkung von Jod- oder Bromdampf, mit einer Schicht von Jod- Bromsilber überzogen wurden [2]).

1) Es ist die in den Annal. Bd. LIV S. 35.

2) Bei Einwirkung der chemischen Strahlen auf eine mit Jodsilber überzogene Platte zeigt sich eine recht sonderbare Erscheinung. Ist nämlich diese Schicht dünn, d. h. die Oberfläche der Platte bloſs gelblich, so nimmt die Platte, dem Sonnenschein im Wasser ausgesetzt, positive Elektricität an und die Flüssigkeit negative Ist aber die Jodsilberschicht dicker, so ist der elektrische Effect umgekehrt, d. h. die den Strahlen ausgesetzte Platte nimmt negative Elektricität an. Diese beiden umgekehrten Effecte zeigen, daſs es nothwendig eine Dicke geben muſs, für welche der elektrische Effect fast Null ist, also auch die chemische Veränderung sehr schwach. Erklärt dieſs nicht die verschiedenen Resultate, welche Personen erhalten haben, die in der Camera obscura mittelst der jodirten Platten des Hrn. Daguerre Lichtbilder darstellen wollten? Wie genugsam bekannt, erhält man

Digitized by Google

In einer anderen, der Academie am 2. Nov. 1840 überreichten Abhandlung, von der Hr. Biot einen günstigen Bericht erstattet hat [1]), erwiefs ich die Thatsache: dafs verschiedene Silbersalze, nachdem sie einen Lichteindruck erfahren haben, d. h. von den Sonnenstrahlen verändert worden sind, empfänglich werden für Theile der Strahlung, für welche sie vorhin unempfindlich waren. Diese zweiten Strahlen nannte ich fortsetzende, im Gegensatz zu den anderen oder erregenden Strahlen, welche die Eigenschaft des Anfangens und des Unterhaltens der chemischen Reaction besitzen.

Ich habe das auf die verschiedenen empfänglichen Substanzen so ungleich wirkende chemische Agens des Lichts, so wie die bei Wirkung verschiedener Theile der chemischen Strahlung auf die mit Jodsilber überzogenen Silberplatten erregten elektrischen Effecte abermals mit Sorgfalt untersucht und dabei neue Resultate erhalten, welche nicht nur die in meinen früheren Abhandlungen angegebenen und so eben summarisch aufgezählten Thatsachen bestätigen, sondern auch genaue Mittel liefern, durch welche man die Effecte der chemischen Strahlen von verschiedener Brechbarkeit vergleichen kann. Die Resultate dieser Untersuchungen sind es, die ich jetzt mittheilen werde. Sie alle sind mittelst eines Apparats erhalten, den ich elektro-chemisches Actinometer nenne [2]).

nämlich unter gleichen Lichtumständen während derselben Zeit manchmal ein sehr gutes und manchmal ein sehr schlechtes Bild. Die Dicke der Jodschicht mufs von Einflufs seyn, denn wenn man eine gewisse Gränze erreicht, ist die chemische Wirkung auf die Platte fast Null. Die Geschicklichkeit des Experimentators besteht also darin, es so einzurichten, dafs die Jodschicht immer eine gehörige Dicke habe. Man richtet sich dabei sehr gut nach der Farbe.

1) Die in den Annal. Bd. LIV S. 43.

2) Der von Hrn. Herschel erfundene Name *Actinometer* (s. Ann. Bd. XXXII S. 662) wurde von Hrn. Pouillet angewandt, um ein zur Messung der Zenithtemperatur bestimmtes Instrument zu bezeichnen (Ann. Bd. XLV S. 488). Ich glaube durch Hinzufügung des Ad-

Digitized by Google

Beschreibung des elektro-chemischen Actinometers.

Dieser Apparat besteht zunächst aus einem Tisch von zwei bis drei Metern Länge, versehen mit einem getheilten Lineal, längs welchem mit geringer Reibung ein quadratisches Brett verschiebbar ist, worauf ein Gefäfs mit Wasser steht (Taf. V Fig. 5 und 6).

Diefs Gefäfs bildet einen Würfel von 1 Decimeter in Seite; es ist gefüllt mit einer verdünnten Lösung von Glaubersalz oder irgend einem andern, die Elektricität leitenden Salz, und darin tauchen zwei dünne Silberplatten, jede von 25 Quadratcentm., die mittelst Silberdrähte an zwei kupfernen Ständern befestigt sind. Diese, auf dem Brette befestigten Ständer verbinden die Platten mit den Enden eines sehr empfindlichen langdrahtigen Galvanometers.

Vor diesem Gefäfs, auf dem Brett, sind zwei Schirme aufgestellt. Einer derselben ist von Kupfer, und hat eine aufrechte, rechteckige Oeffnung von 1 Centm. Breite und der Höhe des Gefäfses. Diese Oeffnung entspricht der Mitte des Gefäfses, so dafs, wenn man den Schirm beleuchtet, nur der unmittelbar hinter der Oeffnung befindliche Theil der Silberplatte erhellt und von der Strahlung getroffen wird. Der andere, ganz undurchsichtige und weifs angestrichene Schirm steht dicht vor dem eben genannten, wenn man jede Wirkung der Strahlung auffangen und den auf die Mitte der Oeffnung des ersten Schirms fallenden Theil des Sonnenspectrums kennen lernen will.

§. 1. Analyse des chemischen Spectrums mittelst der durch Zersetzung des Jodsilbers erzeugten elektrischen Ströme. Lage der Maxima.

Ich experimentirte zuvörderst mit dem Spectrum der Refraction eines festen Bündels Sonnenstrahlen in einem

jectivs *elektro-chemisch* den Gebrauch des Apparats hinlänglich zu bezeichnen. Denn wir werden weiterhin sehen, dafs er dazu dient, die Wirkungen der chemischen Strahlen mittelst der durch sie erregten elektrischen Ströme zu vergleichen.

Digitized by Google

Flintglasprisma [1]). Die Axe dieses Prismas stand vertical, um ein horizontales, der Länge des Actinometertisches paralleles Spectrum zu erhalten, so, dafs die Mittellinie des Spectrums der Mitte der den Strahlen ausgesetzten Silberplatte entsprach. Wenn man alsdann das Brettchen, auf welchem das Gefäfs steht, längs der Skale verschiebt, so kann man den hinter dem Ausschnitt des Schirms stehenden Theil der Platte durch die ganze Ausdehnung des Spectrums führen, vom Roth bis zum Violett und umgekehrt.

Ehe ich die erhaltenen Resultate auseinandersetze, mufs ich die Vorsichtsmafsregeln angeben, die zur Erlangung genauer Resultate mit dem Apparat nothwendig sind.

Das Actinometer mufs in einem verfinsterten Zimmer stehen, in das das Licht nur durch den Schieber im Fensterladen eindringen kann. Man erhellt das Zimmer durch eine brennende Kerze, doch so entfernt vom Apparat, dafs deren Einflufs den der Sonnenstrahlen nicht unterstützen kann. Nachdem man die Silberplatten wohl gesäubert hat, setzt man sie dem Joddampfe aus, bis, wie gewöhnlich, die Jodsilberschicht eine gelbliche Farbe angenommen hat. Bei ein wenig Uebung gelingt es leicht

1) Da mir kein Heliostat zu Gebote stand, so gebrauchte ich folgenden Apparat, um ein unbewegtes Spectrum zu erhalten. Mittelst einer im Fensterladen der dunklen Stube befestigten Spiegelvorrichtung (*porte-lumière*), welche gestattete, einen Sonnenstrahl in jeder Richtung zu reflectiren, warf man einen solchen auf einen 6 Fufs entfernten Schirm, der in seiner Mitte ein kleines kreisrundes Loch besafs, und während die Sonne ihren Stand änderte, drehte eine Person den Spiegel so, dafs der Strahl beständig dieses Loch beleuchten, derselbe also eine feste Lage behalten mufste. Ein zweiter ähnlicher Schirm, in einigem Abstande hinter dem ersten aufgestellt, machte den Strahl noch unbeweglicher. Hinter der Oeffnung dieses zweiten Schirms befand sich das Prisma, welches den Sonnenstrahl brach, um das zu den Versuchen dienende Spectrum zu bilden. Letzteres konnte als feststehend angesehen werden, da der Strahlenbündel vor jedem Versuch auf seine ursprüngliche Lage zurückgeführt ward.

Digitized by Google

die Platte immer bis zu demselben Grade zu jodiren; man darf sie nur bei Kerzenlicht betrachten, indem die Sonnenstrahlen sie schnell verändern würden.

Sind die Platten jodirt, so taucht man sie in das Gefäfs, das mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron gefüllt und auf drei Seiten geschwärzt ist; eine der jodirten Oberflächen mufs dem Ausschnitt in dem Schirm zugewandt seyn, die andere aber einer der geschwärzten Seiten des Gefäfses, damit sie durch die chemische Strahlung in nichts verändert werde.

Durch Befestigung an die Kupferständer wurden die Platten mit einem vortrefflichen Galvanometer von langem Draht verknüpft.

Im ersten Augenblick entstand ein ziemlich kräftiger elektrischer Strom, entspringend aus der Nicht-Homogenität der Platten. Wenn man aber den Apparat ein oder zwei Stunden stehen liefs, kam die Nadel auf Null oder auf einige Grade rechts oder links davon zurück. Wäre nur eine Platte jodirt worden, so würde man anfangs einen zu starken elektrischen Strom gehabt haben, der, aufser dafs er die Nadel hätte demagnetisiren können, dieselbe auch zu lange abgelenkt und damit die Anstellung der Versuche verhindert haben würde. Das Beste ist, die Platten sogleich nach ihrer Eintauchung in die Flüssigkeit, ehe man sie mit dem Multiplicator verknüpft, unter sich zu verbinden, um die Polarisation der Elektroden zu schwächen.

Das Galvanometer mufs sorgfältig graduirt seyn, damit man aus der ersten Ausweichung der Nadel die bleibende Ablenkung und darnach die Kraft des erzeugten elektrischen Stroms berechnen könne; denn die Ablenkungen vom ersten Impuls sind nur bis 20° den Intensitäten des Stroms proportional. Ich habe mein Instrument nach der Vorschrift meines Vaters graduirt [1]), und ne-

1) S. dessen *Traité exp. de l'élect. et du magnet. T. IV.*

Digitized by Google

ben der Ablenkung vom ersten Impuls die entsprechende Intensität des elektrischen Stroms niedergeschrieben.

Das sind die Vorsichtsmafsregeln in Bezug auf das Galvanometer. Was die Sonnenstrahlen betrifft, so mufs man einen ganz heiteren Himmel abwarten, damit während der ganzen Dauer des Versuchs, d. h. während zwei oder drei Stunden, vergleichbare Resultate erhalten werden.

Gesetzt nun die Galvanometernadel stehe still. Steht sie auf Null, und erfolgt nun durch Einwirkung der chemischen Strahlen auf den Jodsilber-Ueberzug der hinter der Oeffnung des Schirms befindlichen Platte ein elektrischer Strom, so wird die Nadel abgelenkt, und man berechnet nach der Tafel aus der Gröfse des ersten Impulses, die entsprechende Intensität des elektrischen Stroms. Blieb die Nadel auf 10° stehen und würde sie durch den ersten Impuls des Stroms auf 30° geführt, so wäre die Intensität des Stroms gleich dem Unterschiede der Intensitäten, welche die Nadel von 0° auf 30° und von 0° auf 10° getrieben hätten, d. h. in diesem Falle:

$$= 33{,}3 - 10 = 23{,}3.$$

Hiebei mufs man die Strahlen nicht länger auf die hinter dem Schirm befindliche Platte wirken lassen, als nöthig ist, damit die Nadel durch den ersten Impuls abweiche. Um nicht zu stark auf die Platte zu wirken, mufs man gleich darauf entweder den Schieber im Fensterladen schliefsen oder den Schirm vor die Platte stellen.

Gesetzt nun, nach diesen Vorsichtsmafsregeln, die Galvanometernadel stehe still, das Sonnenspectrum eines Flintglasprisma sey ebenfalls feststehend und die Platte aufserhalb der Wirkung der Strahlen, so dafs, wenn man das Gefäfs längs der Skale verschiebt, der rothe Theil des Spectrums zuerst auf die Metallplatte falle.

Hält man mit dem Fortschieben des Gefäfses ein, wenn der hinter der Oeffnung des Schirms befindliche Theil der Platte in das Roth gekommen ist, so wird die Nadel nicht aus ihrer Lage weichen; bringt man ihn hier-

Digitized by Google

auf successiv in das Orange oder Gelb, so hat man nur eine schwache Ablenkung der Galvanometernadel, höchstens von 2°; erst, wenn jener Theil in die blauen Strahlen gelangt, wird die Ablenkung beträchtlicher, und sie erreicht ihr Maximum nahe an der Gränze des Indigo und Violett. In diesem Augenblick wird also die chemische Action auf ihrem Maximum seyn. Die Ablenkung kann, je nach der Zubereitung der Platte, 20° bis 30° erreichen. Jenseits im Spectrum nimmt die Wirkung wieder ab, so dafs sie in einem gewissen Abstande vom Violett vollkommen Null seyn wird.

Man mufs, ich wiederhole es, bei Anstellung dieser Versuche die Platte nicht länger in dem zu untersuchenden Theil des Spectrums lassen, als die Nadel gebraucht, um durch den ersten Impuls eine Abweichung zu machen.

Schiebt man das Gefäfs zurück, das Brett immer gegen die Skale haltend, so führt man es wieder in das Spectrum, und zuerst in das Violett. Dann findet man in den brechbarsten Strahlen bis zu den blauen wieder dieselben Ablenkungen für dieselben Stellungen des Actinometers, wie man leicht aus der Theilung der Skale ersieht. Rückt man aber bis zum Grün vor, so erhält man eine stärkere Wirkung als zuvor in denselben Strahlen. Gleiches gilt vom Gelb, Orange und Roth; allein an der Gränze des Gelb und Grün erhält man eine gröfsere Ablenkung als in den grünen oder rothen Strahlen.

Hier zeigt sich also eine Wirkung in dem wenigst brechbaren Theil des Spectrums, da, wo vorhin sich keine äufserte. Dieſs rührt davon her, dafs das Jodsilber, beim ersten Versuch, noch keinen Eindruck erfahren hatte, dafs es aber beim zweiten schon der Wirkung der brechbarsten Strahlen ausgesetzt gewesen, und daher empfänglich war für die Wirkung der anderen Strahlen, die ich fortsetzende nenne.

Setzt man die Platte abermals den violetten Strahlen aus und führt sie von da in die wenigst brechbaren

Digitized by Google

so findet man für dieselben Stellungen des Actinometers beträchtlichere Ablenkungen als das zweite Mal, während man in den brechbarsten Strahlen sehr nahe dieselben Zahlen erhält.

Eine neue Einführung der Platte in die verschiedenen Theile des Spectrums giebt die nämlichen Resultate, d. h. je mehr die Substanz bereits vom Licht verändert worden (*impressionnée*), desto stärker ist die Wirkung der wenigstbrechbaren oder fortsetzenden chemischen Strahlen [1]).

Diese Verstärkung geht bis zu einer gewissen Gränze, so dafs die Maximum-Wirkung der fortsetzenden Strahlen kaum die Maximum-Wirkung der erregenden oder brechbarsten übertrifft.

Sorgt man dafür, wie mehrmals gesagt, dafs bei jedem Versuch das dem untersuchten Theil des Spectrums ausgesetzte Stück der Platte in diesem nicht länger bleibe, als zur Vollendung eines Ausschlags der Nadel erforderlich ist, so verändert sich das Jodsilber wenig, und eine und dieselbe Platte giebt, bei oftmaliger Beleuchtung unter denselben Umständen, nahezu dieselbe Ablenkung.

Diese Thatsache zu bemerken ist wichtig, denn man kann mit einer und derselben Platte mehre Reihen unter sich vergleichbarer Versuche anstellen.

Hier das Resultat eines von mir angestellten Versuchs. Die Zahlen in der zweiten Spalte der Tafel bezeichnen die Abtheilungen der Skale entsprechend der Mitte des Stücks der Platte, welches in der daneben angegebenen Farbe des Spectrums befindlich war.

Versuch am 15. Mai 1841. — Die Nadel stand auf 3°,5. Der elektrische Strom war durch Zersetzung von Jodsilber erzeugt, und die dem Lichte ausgesetzte Platte nahm in Bezug auf die Flüssigkeit positive Elektricität an. Die Ablenkungen sind die vermöge des ersten Impulses.

1) Diefs Resultat erklärt, weshalb, wenn man mittelst der fortsetzenden Strahlen eine in der Camera obscura angefangene Zeichnung fortsetzt, diese, mit derselben Abnahme des Lichts, eben so wird, wie man sie erhalten haben würde, wenn man sie länger in der Camera obscura gelassen hätte; denn die fortsetzenden Strahlen, die man bekommt, wenn man Sonnenstrahlen durch ein rothes Glas gehen läfst, reagiren desto stärker, einen je stärkeren Lichteindruck gewisse Theile des Jodsilbers erfahren haben.

Digitized by Google

Theile des Spectrums.	Skalentheile.	Bewegung des Actinometers vom Roth zum Violett. Versuch I. Erster Ausschlag.	Stromstärke.	Bewegung des Actinometers vom Violett zum Roth. Versuch II. Erster Ausschlag.	Stromstärke.
Aeufserstes Roth . . .	49				
	50	von 3°,5 bis 3°,5	0	von 3°,5 bis 5°	1,5
Orange	51	- 3 ,5 - 4 ,5	1,5	- 3 ,5 - 8 ,5	5
	52			- 3 ,5 - 12 ,5	9
Gelb, anfang. d. Grün	53	- 3 ,5 - 5 ,5	2	- 3 ,5 - 13	9,5
	54			- 3 ,5 - 11 ,5	8
Schön Grün	55	- 3 ,5 - 6	2,5	- 3 ,5 - 7	3,5
	56			- 3 ,5 - 7	3,5
Anfang. d. Blau	57	- 3 ,5 - 5	1,5	- 3 ,5 - 4 ,5	1
	58				
	59	- 3 ,5 - 5 ,75	2,25	- 3 ,5 - 5 ,5	2
	60			- 3 ,5 - 9	5,5
Indigo	61	- 3 ,5 - 17	13,5	- 3 ,5 - 18	14,5
	62				
	63	- 3 ,5 - 20	16,5	- 3 ,5 - 19 ,5	16
	64				
Aeufserst. Blau	65				
	66				
	67	- 3 ,5 - 5	1,5		

Digitized by Google

Theile des Spectrums.	Skalenpunkte.	Bewegung des Actinometers vom Roth zum Violett. Versuch III. Erster Ausschlag.	Stromstärke.	vom Violett zum Roth. Versuch IV. Erster Ausschlag.	Stromstärke.
Aeufserst. Roth . . .	49				
	50	von 3°,5 bis 5°	1°,5	von 3°,5 bis 5°,5	2
Orange	51				
	52				
Gelb, anfang. d. Grün	53	- 3,5 - 17	13,5	- 3,5 - 21	17,5
	54				
Schön Grün	55				
	56				
Anfang des Blau . . .	57	- 3,5 - 6,5	3	- 3,5 - 7,5	4
	58				
	59				
	60				
Indigo	61	- 3,5 - 17	13,5		
	62	- 3,5 - 19,5	16		
	63			- 3,5 - 20	16,5
	64				
Aeufserst. Violett . . .	65	- 3,5 - 12	8,5		
	66				
	67			- 3,3 - 4,75	1,25

Digitized by Google

In dem vorhergehenden Versuche nahmen nach dem vierten Male die Intensitäten nicht mehr zu bei Wirkung der fortsetzenden Strahlen. Die Platte hatte einen solchen Lichteindruck erfahren, dafs sie nun für gleiche Stellung im Spectrum gleiche Ablenkungen am Galvanometer gab. Mithin kann man, wie zuvor gesagt, nicht immer mit derselben Platte dieselben Resultate für dieselben Beleuchtungsumstände erhalten; denn wenn eine Platte vielmals benutzt worden, nehmen die Stromstärken ab, und man kann nicht mehr auf vergleichbare Resultate zählen. Indefs sind mit diesem Apparate die Resultate eine gewisse, zuweilen ziemlich lange Zeit recht vergleichbar.

Wenn man die Platten an verschiedenen Tagen anwendet, überzogen mit Jodsilberschichten, deren Dicke nicht immer dieselbe seyn kann, so erhält man für gleiche Stellungen der Platte in dem Spectrum nicht mehr dieselben Ablenkungen; denn die chemische Wirkung hängt von der Dicke der Schicht ab. Allein die Resultate sind unter sich vergleichbar, und da wir nur die Verhältnisse nehmen, so folgt, dafs man die mit Jodsilberschichten von verschiedener Dicke angestellten Versuche vergleichen kann.

Die Gesammtheit der Versuche, die ich mit dem Flintglasprisma anstellte, als die Platten so stark bestrahlt worden, dafs sie für die erregenden und fortsetzenden Strahlen empfindlich waren, gab für die Punkte des Spectrums, welche den beiden Maximis der Stromstärken (dem von den fortsetzenden und dem von den erregenden Strahlen herrührenden), so wie dem intermediären Minimum entsprechen, folgende Resultate, wobei die Länge des Spectrums durch 10 vorgestellt, das äufserste Roth auf 0 und das äufserste Violett auf 10 gesetzt ist.

Digitized by Google

Abstand vom äufsersten Roth.	Vers. I.	Vers. II.	Vers. III.	Vers. IV.	Vers. V.	Mittel.
Max. d. fortsetzenden Strahlen	2,35	2,50	2,33	2,30	2,30	2,32
Minimum	5,6	5	5,3		4,6	5,12
Max. d. erregenden Strahlen	7,64	8,43	8		8	8

Man sieht, das Maximum für die fortsetzenden Strahlen liegt fast um 0,23 der Länge des Spectrums vom rothen Ende und das Maximum der erregenden Strahlen um 0,8 dieser Länge, d. h. diese Maxima liegen ungefähr um 0,2 von den entsprechenden Enden des Spectrums. Diese beiden Punkte entsprechen der Gränze zwischen Gelb und Orange, und der zwischen Indig und Violett. Anlangend den Ort des Spectrums, wo die Intensität ein Minimum ist, so liegt er nach vorstehender Tafel fast in der Mitte des Spectrums, d. h. am Anfange des Blau.

Wenn man erwägt, dafs der bei jedem Versuche der Strahlung ausgesetzte Theil der Platte nur 1 Centm. breit ist, und dafs das Spectrum nicht blofs auf die Platte, sondern noch 0,5 Centm. vorwärts und 0,5 Centm. rückwärts wirkt, so wird man einsehen, dafs man die Resultate nur bis 5 Millm. genau hat, d. h. da die Länge des angewandten Spectrums gemeiniglich 20 Centm. betrug, bis auf $\frac{0,5}{20}$, d. h. $\frac{1}{40}$. Es ist schon eine grofse Genauigkeit, solche Resultate zu haben.

Jenseits des Roth habe ich keine Wirkung der Strahlen auf das Jodsilber bemerkt; allein jenseits des Violetts dehnen sich die Strahlen sehr weit aus. Bei einem am 11. Mai mit Sorgfalt und oftmaliger Wiederholung angestellten Versuch habe ich jenseits des Violett, bis zu einem Abstand gleich 0,7 der Länge des Spectrums, eine Wirkung gefunden. Wahrscheinlich dehnt sie sich noch weiter aus, bis zu einer der Länge des Spectrums gleichen Entfernung vom Violett. Folgendes sind die Resultate:

Digitized by Google

	Abtheilungen d. Actinometerskale.	Stärke der erregten Ströme.
Aeufserstes Roth	50,5 Centm.	
Aeufserstes Violett	67	19
Chemische Strahlen jenseits des Violett	71	9
	73	3,75
	75	2,5
	77	1,5
	79	0,5

Wie man oben gesehen, sind, da man bei mehren auf einander folgenden Versuchen niemals der Dicke der Jodsilberschicht gewifs ist, die absoluten Ablenkungen verschieden. Bleiben nun aber die Verhältnisse zwischen den Stromstärken gleich? Diefs wollen wir jetzt untersuchen.

Zunächst sind für dieselbe Strahlenart die Verhältnisse zwischen den Stromstärken dieselben, sobald es die Schirme der Versuche erlauben, d. h. diese Verhältnisse ändern sich nicht, wenn man die erregenden und die fortsetzenden Strahlen unter sich vergleicht. So findet man für die ersteren immer, dafs die Stromstärke am violetten Extrem immer halb so grofs ist als die an der Gränze des Indigo und Violett, d. h. am Maximo der brechbarsten Strahlen.

Allein die Verhältnisse zwischen den Stromstärken der von den erregenden und den fortsetzenden Strahlen erzeugten Ströme ändern sich bei jedem Versuch. Bezeichnet man das Maximum der Stromstärke für die erregenden Strahlen mit a, und das für die fortsetzenden mit b, so erhielt man in verschiedenen Fällen für $\frac{b}{a}$ die Werthe $\frac{17,5}{16,5}$, $\frac{10}{21}$, $\frac{9}{14}$ u. s. w., und diefs zwar, wenn man sorgfältig den Augenblick wählt, wo die Jodsilberschicht einen solchen Lichteindruck erlitten hat, dafs die fortsetzenden Strahlen mit ihrer ganzen Intensität wirken.

Hieraus ersieht man die Unmöglichkeit der Aufstel-

Digitized by Google

lung einer Tafel der Verhältnisse, die zwischen den Stärken der von den verschiedenen Theilen des chemischen Spectrums erzeugten Ströme bestehen; allein man kann die Verhältnisse der von den erregenden und den fortsetzenden Strahlen erzeugten Stromstärken für sich geben.

Wir wollen in beiden Fällen das Maximum der von den fortsetzenden und den erregenden Strahlen erzeugten Intensität durch 20 vorstellen, ohne damit sagen zu wollen, dafs diese Intensitäten in beiden Fällen gleich gewesen seyen.

Fortsetzende Strahlen.

Abstand der untersuchten Stelle vom äufsersten Roth. Länge des Spectrums = 10.		Intensitätsverhältnifs.	
Aeufserstes Roth	0	1	
	0,6	3	
	1,2	10	
	1,8	18	
Gränze v. Gelb und Grün	2,3	20	Max.
	2,5	19	
	3,1	16	
Schön Grün	3,7	7	
Anfang d. Blau	5	2	

Erregende Strahlen.

Abstand der untersuchten Stelle vom äufsersten Roth. Länge des Spectrums = 10.		Intensitätsverhältnisse.	
Anfang des Blau	5,8	2,3	
	6,47	5,5	
	7,6	19,5	
Gränze v. Indigo u. Violett	8	20	Max.
Aeufserstes Violett	10	9,8	
	12	4,2	
	13,2	1,8	
Strahlen jenseit des Violett	14,4	1,16	
	15,6	0,7	
	16,8	0,23	

Digitized by Google

Zu bemerken ist, dafs an dem Ort, wo diese Strahlen sich vereinigen, d. h. gegen das Blau und Grün, die Intensität des Stroms nothwendig die Wirkung der ersten fortsetzenden Strahlen gemischt mit der der letzten erregenden Strahlen vorstellt. Die Verhältnisse der Zahlen, welche die Intensität des Stroms, erhalten durch Wirkung der vom Ende des Grün bis zu Anfange des Blau liegenden chemischen Strahlen auf das Jodsilber, ausdrücken, ändern sich dann ein wenig bei den verschiedenen Versuchen, während die Verhältnisse der Intensitäten an den beiden Enden des Spectrums, wie ich oftmals beobachtet, nicht weiter schwanken als zwischen den Gränzen der Fehler, welche diese Versuche mit sich führen.

Nach den vorstehenden Tafeln kann man die Zusammensetzung des auf das Jodsilber wirkenden chemischen Spectrums durch eine Curve vorstellen (Taf. V Fig. 7). Die Länge des Spectrums ist durch die Strecke VR der Linie XX ausgedrückt, und die auf dieser Linie senkrechten Ordinaten deuten die Intensitäten des elektrischen Stroms an. Das äufserste Roth ist in R, das äufserste Violett in V. Die Maxima sind in B und A für die erregenden und fortsetzenden Strahlen, nämlich:

$$\frac{RB}{RV}=0{,}8 \quad \frac{RA}{RV}=0{,}23 \quad \text{und} \quad \frac{RD}{RV}=0{,}51.$$

In C hat man noch eine Wirkung wie $\frac{VC}{VR}=0{,}7$ und in V ist $Vv=\frac{1}{2}Bb$.

Man mufs sich erinnern, dafs das Verhältnifs Bb zu Aa bei jedem Versuche anders ist, und die Curve die absoluten Gröfsen der Intensitäten nur für einen besonderen Versuch darstellt. Was sich nicht ändert, ich wiederhole es nochmals, ist die Lage der Punkte B, D, A und die Intensitätsverhältnisse der erregenden Strahlen unter sich und der fortsetzenden unter sich.

Digitized by Google

§. II. Vergleich der mit verschiedenen Prismen erhaltenen Spectren.

Ich untersuchte so eben die Wirkungen auf das Jodsilber in verschiedenen Theilen des Spectrums, das durch Brechung der Sonnenstrahlen mittelst eines Flintglasprisma erhalten worden war. Jetzt will ich untersuchen, wie sich dasselbe Jodid in den Sonnenspectren anderer Prismen verhält.

Aus der Färbung gewisser für Lichteindrücke empfänglicher Substanzen weifs man, dafs diese Empfänglichkeit in verschiedenen Theilen des Spectrums ungleich ist, und dafs bei verschiedenartigen Prismen das Dispersionsvermögen in Bezug auf die Lichtstrahlen ebenfalls verschieden ist. Es war daher wichtig, mittelst des Actinometers zu untersuchen, ob das Dispersionsvermögen dieser Prismen in Bezug auf die chemischen Strahlen auch ungleich sey.

Es wurden Prismen von Flintglas, Steinsalz und Alaun angewandt, und die schon früher benutzte Silberplatte, jodirt, so stark dem Lichte ausgesetzt, dafs sie für die erregenden und die fortsetzenden Strahlen empfänglich seyn mufste.

Digitized by Google

Flintglas.			Steinsalz.			Alaun.		
	Skalentheile.	Stromstärke.		Skalentheile.	Stromstärke.		Skalentheile.	Stromstärke.
	Centm.			Centm.			Centm.	
Aeufserstes Roth	35		Aeufserstes Roth	28	2	Aeufserstes		
	36	4		29	3	Roth	61	
Orange . .	37	7	Orange	30	6		62	4
Gelb . . .	38	9	Gelbliches Grün	31	6		62,5	6
	39	8	Grün	32	5		63	
Grün	40	6		33	5		63,5	3,5
	41	5	Blau	34			64	
Blau	42	6		35	6,5	Blau	65	3
	44	6		36	8		66	4,5
Indig	45	14	Indig	37	11		67	4,5
	46	13		38	8,5		68	5,5
	47	11		39	7		69	8
Aeufserstes			Aeufserstes			Aeufserstes		
Violett	48	6	Violett	40	6	Violett	70	4
Jenseits			Jenseits			Jenseits	71	3
des Violett	50	4	des Violett	42	4	d. Violett	73	1,5

Digitized by Google

Sucht man die Skalentheile wo die Intensitätsmaxima des Stroms liegen, der durch Wirkung der erregenden und der fortsetzenden Strahlen erzeugt ist, so findet man, die Länge des Spectrums immer gleich 10 gesetzt, folgende Abstände dieser Maxima vom rothen Ende:

Intensitätsmaxima.	Flintglas.	Steinsalz.	Alaun.
Erregende Strahlen	2,8	3	1,7
Fortsetzende Strahlen	8	8	8,5

Man sieht, dafs bei den Prismen aus Flintglas und Steinsalz die Intensitätsmaxima gleiche Lage haben, obwohl die absoluten Resultate verschieden sind; so ist in dem Spectrum des Steinsalzprismas die Intensität am rothen Ende am gröfsten.

Was aber das Alaunprisma betrifft, so war es, wegen der sehr beträchtlichen Gröfse seines brechenden Winkels etwas schwierig ein so schönes Spectrum mit ihm wie mit den andern Prismen zu erhalten, und die Resultate, obwohl bestimmt, waren nicht so scharf als ich es wohl gewünscht hätte.

Beim Vergleich eines Wasserprisma mit einem Flintglasprisma habe ich keinen grofsen Unterschied gefunden.

Diefs letztere Resultat ist vielleicht einzusehen, wenn man erwägt, dafs in dem Actinometer die chemischen Strahlen, ehe sie zu der Silberplatte gelangen, eine Glasplatte und eine Wasserschicht durchdringen, und dabei, aufser den Wirkungen der blofsen Dispersion, noch Absorptionswirkungen stattfinden.

§. III. Wirkung der Schirme. Chemische Strahlung künstlicher Lichter.

In den beiden ersten Paragraphen habe ich mittelst des elektro-chemischen Actinometers die Wirkung des Spectrums auf das Jodsilber untersucht. Die Genauigkeit, mit welcher man die Intensität des Stromes messen

Digitized by Google

kann, erlaubt die Wirkung verschiedenartiger Schirme auf die chemischen Strahlen von ungleicher Brechbarkeit zu studiren.

Die schlechte Jahreszeit hat mich in meinen Untersuchungen unterbrochen, und mich abgehalten dem letzten Theil meiner Arbeit ganz die nöthige Ausdehnung zu geben. Indefs will ich in diesem Paragraph meine Resultate über den Einflufs der Schirme auf die Wirkung künstlicher Lichter angeben, mir vorbehaltend in einer anderen Abhandlung auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Stellt man in die Bahn eines Sonnenstrahls, vor seiner Brechung im Prisma, eine schwach rufsfarbene, gegen die Axe senkrechte Bergkrystallplatte auf, und studirt die verschiedenen Theile des Spectrums mittelst des Actinometers, so erkennt man, dafs diese Platte einen gewissen Antheil der chemischen Strahlen von verschiedener Brechbarkeit absorbirt hat. Man erhält nämlich folgende Resultate:

Stelle des Spectrums. Farbe.	Lage.	Stromstärke ohne Bergkrystall vor d. Prisma.	Stromstärke mit Bergkrystall vor d. Prisma.
	Centm.		
Aeufserstes Roth	49	1	
	50	2	2,5
Gränze des Gelb und Grün	53	17,5 Max.	12,5
Anfang des Blau	57	4 Min.	1,5
Gränze des Indig und Viol.	63	16,5 Max.	11,5
Aeufserstes Violett	65	8,5	3,5
Jenseits desselben	67	1,5	1,25

Schaltet man farbige Gläser in den Sonnenstrahl ein, so sieht man, dafs dieselben im Allgemeinen nur die chemischen Strahlen von ähnlicher Brechbarkeit mit den begleitenden Lichtstrahlen durchlassen. So findet man bestätigt, was ich in meiner früheren Abhandlung gesagt, das die mit Kupferoxydul rothgefärbten Gläser der Hauptsache nach nur diejenigen chemischen Strahlen durchlas-

Digitized by Google

sen, welche die rothen und orangefarbenen Strahlen begleiten, d. h. die fortsetzenden Strahlen.

Hiedurch erklärt sich folgendes Resultat. Führt man ein sehr kleines Bündel Sonnenstrahlen in die dunkle Kammer ein und läfst es auf die gehörig impressionirte jodirte Platte des Actinometers fallen, so weicht die Nadel bedeutend ab; schaltet man aber in seine Bahn ein blaues oder hellgelbes Glas ein, so sind die entsprechenden Intensitäten:

beim blauen Glase 53,5
- gelben - 11

und schiebt man zugleich beide Gläser vor, so erhält man kaum eine Ablenkung von 0,5, ungeachtet der ausfahrende Strahl merklich eine viollettliche Farbe hat. Diese Erscheinung rührt davon her, dafs das erstere Glas fast nur die brechbarsten Strahlen des Spectrums durchläfst, das andere aber nur die weniger brechbaren, welche also schon dadurch vom blauen Glase aufgefangen werden. Die Empfindlichkeit dieses Apparats liefs mich hoffen die chemischen Strahlen künstlicher Flammen wahrnehmbar zu machen. Ich näherte also eine Kerzenflamme, bis auf 1 Decimeter der Actinometerplatte, und sogleich wich die Galvanometernadel um 10° bis 15° ab. Diefs zeigte, dafs sich die chemische Strahlung einer Argand'schen Lampe studiren lassen würde.

Zunächst suchte ich die Wirkungen der chemischen Strahlen des Sonnenlichts, des gemeinen Tageslichts und des Lampenlichts zu vergleichen, d. h. zu ermitteln, ob in diesen drei Fällen zwischen den erregenden und fortsetzenden Strahlen ein gleiches Verhältnifs vorhanden sey. Ein Versuch des Hrn. Biot, den derselbe in seinem Bericht über die von mir der Academie am 2. November 1840 überreichte Abhandlung erwähnt, zeigte schon, dafs die Flamme einer Locatellischen Lampe mehr fortsetzende als erregende Strahlen aussendet; allein es fehlte an Mitteln zum Vergleich.

Digitized by Google

Zu dem Ende nahm ich verschiedenfarbige Gläser und verknüpfte ihre Wirkung mit der des Sonnenlichts, des gemeinen Tageslichts und des Lichts einer Argand'schen Flamme auf eine und dieselbe Platte. So entstanden folgende Resultate:

Schirme.	Intensitäten des elektrischen Stroms.		
	Sonnenlicht.	Tageslicht.	Argand's-flamme.
Ohne Schirm	100	100	100
Blaues Glas	27,1	23,3	20
Hellgelbes Glas . . .	8	4,2	46,6
Fast rein rothes Glas	1,11		1,6
Fast rein grünes Glas	0,14		

Obwohl diese Gläser nicht rein waren, d. h. sie zugleich Strahlen von mehren Farben durchliefsen, so sieht man doch dafs die Flamme einer Argand'schen Lampe mehr chemische fortsetzende Strahlen, d. h. mehr von den weniger brechbaren Strahlen, enthielt als ein Bündel Sonnenlicht.

Nach diesem Vergleich wollte ich mit Hülfe der Sonnenstrahlen und denen einer Lampe untersuchen, welchen Einfluſs die Intensität des Lichts auf die des elektrischen Stroms ausübe, oder wie die letztere Intensität sich verändere, wenn man auf eine und dieselbe Platte Strahlen von der Intensität 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ u. s. w. wirken lasse.

Die Resultate waren nicht so deutlich, wie ich es wohl gewünscht hätte. Ich konnte kein Gesetz auffinden; allein ich will das Princip angeben, von dem ich mich leiten liefs, hoffend, in der Folge ausführlich auf diese Erscheinungen zurückzukommen.

Zuvörderst experimentirte ich mit Sonnenlicht. Richtet man ein Strahlenbündel SS auf eine Linse L (Fig. 5 Taf. V) von kurzer Brennweite, so entsteht daraus ein Lichtkegel aFb [1]) dergestalt, dafs eine und dieselbe Flä-

1) In der Figur des Originals stand statt L die Zahl 4, und statt des Buchstabens F ein Häkchen. Aus Unachtsamkeit sind diese Fehler auch auf die Figur 5 der Tafel V übergegangen. *P.*

Digitized by Google

che, in den Abständen 1, 2, 3, 4 . . . vom Brennpunkt F aus 1, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{9}$, $\frac{1}{16}$ von den Strahlen auffängt, oder, anders gesagt, dafs die Intensität der Lichtstrahlen, im umgekehrten Verhältnifs des Quadrats der Entfernung vom Punkte F steht.

Angenommen, der Punkt F sey der mittlere Brennpunkt der chemischen Strahlen von verschiedener Brechbarkeit, so wird das nämliche Verhältnifs zwischen den chemischen Strahlen existiren, und, angenommen, die Actinometerplatte sey hinlänglich impressionirt, um für die Wirkung der erregenden und fortsetzenden Strahlen empfänglich zu seyn, so wird man die Intensitäten der chemischen Strahlen, die auf die folgweise in verschiedene Entfernung gestellte Platte einwirken, als proportional dem umgekehrten Quadrat des Abstandes dieser Platte vom Brennpunkt F betrachten können.

Folgendes sind die Resultate meiner Versuche unter verschiedenen Umständen der Bestrahlung:

Abstand der Platte vom Brennpunkt.	Intensität des erzeugt. Stroms	Abstand der Platte vom Brennpunkt.	Intensität des erzeugt. Stroms.
25 Centm.	109	25 Centm.	61,6
35 -	50	50 -	25,8
50 -	19,1		
70 -	9,3	100 -	56,5
40 -	34,5	75 -	86,4
80 -	7,8	65 -	113,5

Macht man ähnliche Versuche, ohne Anwendung einer Linse, mittelst einer Lampenflamme, die man in verschiedene Entfernungen stellt, so erhält man Resulate, die wie die vorhergehenden zeigen, dafs die Intensität abnimmt wie die Entfernung wächst. Allein, so weit ich bis jetzt gesehen, giebt es kein Gesetz zwischen den Stromstärken und Abständen, d. h. zwischen den Stromstärken und den Stärken der chemischen Strahlen. Wie es scheint, ist diefs Verhältnifs eine Function des Ab-

Digitized by Google

standes selbst. Unter mehren Umständen habe ich folgende Resultate mit einer Argand'schen Flamme erhalten,

Abstand der Flamme v. d. Platte.	Stromstärke.	Abstand der Flamme v. d. Platte.	Stromstärke.	Abstand der Flamme v. d. Platte.	Stromstärke.
Centm.		Centm.		Centm.	
10	64,5	25	13	5	50,4
20	17	30	10	10	17
30	9,25	5	12	15	9,5
40	6	10	5,5	10	15
50	3,75	15	3	12	11
60	2,25	6	33	14	7
15	30	12	7	16	4,5
20	18,6	18	3	18	2,75
				20	2,25

Wie man sieht, stehen die Stromstärken, welche mittelst der Strahlen der Sonne und einer Lampe erhalten wurden, bei weitem nicht im umgekehrten Verhältnifs der Entfernungen wie die Intensitäten selbst. Wenn dieses Gesetz zwischen gewissen Galvanometer-Ablenkungen sich kund giebt, so ist die Zunahme der Stromstärke gröfser, als sie nach diesem Gesetz seyn sollte, bei weiterer Annäherung an die Flamme, und kleiner bei weiterer Entfernung von derselben.

Es bedarf daher Versuche zwischen entfernteren Gränzen, um nach den Intensitäten der chemischen Strahlen eine Curve der Strom-Intensitäten zu verzeichnen. Diese Versuche sind es, welche ich anzustellen gedenke, sobald es die Jahreszeit erlauben wird. Mittelst des Actinometers, dessen Empfindlichkeit sehr grofs ist, hoffe ich übrigens die Polarisation der chemischen Strahlen, die Intensitäten der an verschiedenen Flächen reflectirten Strahlen, so wie eine Menge von Strahlungsumständen, die sich nur durch dieses neue Verfahren untersuchen lassen, studiren zu können.

Digitized by Google

V. *Untersuchung über die Passivität der Metalle und über die Theorie der Volta'schen Säule; von Martens.*

(Schluſs von Seite 450.)

Aus dem eben Gesagten wird einleuchtend seyn, daſs die Contacttheorie eine analoge, ihr von Faraday vorgehaltene Erscheinung eben so leicht erklären wird, nämlich die, daſs eine mit Schwefelkalium-Lösung geladene Blei-Platin-Kette nur so lange einen Strom liefert als das Blei in der Lösung seinen Metallglanz behält, der Strom aber sogleich verschwindet, so wie es sich mit einer Schicht Schwefelblei überzogen hat, obgleich dieſs Sulfid ein guter Elektricitätsleiter ist und das ganze System selbst schwache galvanische Ströme mit Leichtigkeit durchläſst [1]). Diese Erscheinung entspringt offenbar daraus, daſs das Schwefelblei wegen seines eignen elektrischen Zustandes keine wirksame Kette mit Platin zu bilden vermag.

Man hat auch behauptet, die Contacttheorie könne nicht erklären, weshalb sich an einer Säule von Eisen und Kupfer die Pole umkehren, wenn man sie mit Schwefelkalium-Lösung ladet. In diesem Fall ist das Kupfer das positive Element, während es bei Ladung der Säule mit verdünnter Säure negativ ist. Da nun in beiden Fällen der Metallcontact derselbe ist, so hätte, wäre dieser die Ursache des Stroms, sagt Faraday [2]), derselbe Strom oder ein Strom in derselben Richtung entstehen müssen. Erinnert man sich aber, was oben, S. 438 bestätigt wurde, daſs

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LII S. 563 und 564.

2) Ebendaselbst, S. 558.

Digitized by Google

dafs die Lösung des Schwefelkaliums, wie die des Kali, das Eisen elektro-negativ macht, während diese Lösungen nicht so auf das Kupfer wirken, welches sich bekanntlich in Ammoniakflüssigkeit oxydirt und demgemäfs auflöst, so wird man diese Umkehrung der Pole leicht begreifen. Diese ist nur das Resultat einer durch den Contact des Schwefelkaliums bewirkten Aenderung im elektrischen Zustand des Eisens, wodurch dieses elektronegativ gegen das Kupfer wird. Das Kupfer mufs also bei seiner Verknüpfung mit dem gleichsam passiv gewordenen Eisen das positive Element der Säule werden. Dasselbe findet statt, wenn man das Kupfer mit dem *zuvor zubereiteten* Eisen verknüpft, unter Anwendung der gewöhnlichen Elektrolyte, wie schwach angesäuerte Salzlösungen. Auch hier ist das Kupfer positiv gegen das *passive* Eisen, wie ich anderswo gezeigt [1]). Auch wenn man einen Kupferdraht mit einem durch Wärme *passiv* gemachten Eisendraht verknüpft, und diese Kette mit ihren freien Enden in eine saure Auflösung von Kupfervitriol taucht, schlägt sich kein Kupfer auf den Eisendraht nieder, während dieſs geschieht, wenn man statt des passiven Eisens gewöhnliches nimmt, wo dann das Kupfer das negative Element der Kette wird, und sich mit dem Metall des durch den Strom zersetzten Salzes überzieht.

Auf dieselbe Weise erklärt man leicht nach der Contacttheorie alle die Fälle von durch Aenderung des flüssigen Leiters bewirkten Pol-Umkehrungen, welche Hr. De la Rive kennen gelehrt hat [2]). Schon die bloſse Verdünnung des flüssigen Leiters, namentlich der Säuren, wirkt mächtig auf den elektrischen Zustand der darin getauchten Metalle ein. So ist das Eisen negativ, und demgemäfs passiv in concentrirter Salpetersäure, während es

1) *Bullet. de l'acad. de Brux. T. VII p.* 9 *et* 12.

2) *Annal. de chim. et de phys. T. XXXVII p.* 232—238.

Digitized by Google

in derselben, aber verdünnten Säure positiv und demzufolge angreifbar ist. Im Allgemeinen hat man die Metalle in verdünnten Säuren positiver als in concentrirten gefunden, und da diese Abänderung, welche der Concentrationsgrad einer Säure in der elektrischen oder elektromotorischen Eigenschaft der Metalle herbeiführt, verschieden ist von einem Metall zum andern, so begreift man, warum eine Kette aus zwei Metallen bei Eintauchung in dieselbe bald starke, bald schwache Säure entgegengesetzte Ströme liefern kann, wie es die HH. Avogadro und Oersted beobachtet haben [1]).

Faraday, bemerkend, dafs im Allgemeinen die Elektro-positivität der Metalle mit der Verdünnung der sie aufnehmenden Säure wächst, fragt, wie diefs mit der Contacttheorie zu vereinbaren sey, da der elektrische Einflufs einer Säure auf ein Metall mit dem Concentrationsgrad der Säure scheine zunehmen zu müssen [2]). Allein die Schwierigkeit scheint mir nach der chemischen Theorie noch gröfser; denn die chemische Einwirkung einer Säure auf ein Metall scheint doch, *bei Gleichheit aller übrigen Umstände*, auch mit dem Concentrationsgrad der Säure wachsen zu müssen. So müfste nach den Gesetzen der chemischen Verwandtschaft, abgesehen von jedem elektrischen Einflufs, die Salpetersäure mit einem Atome Wasser die Metalle, und namentlich das Eisen lebhafter angreifen, als dieselbe Säure mit zwei und drei Atomen Wasser, weil sie weniger stabil, d. h. leichter zersetzbar als die letztere ist, wie aus dem zersetzenden Einflufs der Wärme und des Lichts auf die sehr concentrirte Säure hervorgeht. Die Oxydation des Eisens müfste also, chemisch gesprochen, in der einfach gewässerten Salpetersäure leichter geschehen, als in der Säure mit zwei oder drei Atomen Wasser, die, wegen ihrer gröfseren

1) *Annal. de chim. T. XXII p.* 361.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. LIII S. 480.

Digitized by Google

Stabilität, ihren Sauerstoff schwieriger abgiebt. Wenn man also das Gegentheil beobachtet, so kann man es, unabhängig von jeder chemischen Action [1]), nur einem elektrischen Einfluſs zuschreiben, einem Einfluſs, der übrigens unläugbar ist, seit man weiſs, daſs Eisen, welches in Salpetersäure mit einem Atome Wasser diesem Einfluſs unterworfen war, alsdann auch in der Säure mit zwei und selbst drei Atomen Wasser unangreifbar bleibt.

Leicht erklärt sich ferner nach der Contact-Theorie, wie man galvanische Ströme mittelst eines homogenen Metallbogens erhalten kann, sobald die beiden, in den Elektrolyt getauchten Enden des Bogens ungleiche Temperatur besitzen, oder der Elektrolyt selbst an den beiden Enden des eingetauchten Bogens eine Temperatur-Verschiedenheit darbietet. Zu dem Ende braucht man sich nur zu erinnern, welch mächtige Umänderung die Wärme in dem elektrischen Zustand oder der elektromotorischen Qualität der meisten Metalle hervorbringt, besonders des Eisens, welches nahe bei Rothglühhitze eben so wenig elektropositiv ist als das Platin. Im Allgemeinen strebt die Wärme immer die Metalle elektronegativ zu machen; auch wird, wenn man das negative Element eines Metallpaars am Orte der Berührung mit dem Elektrolyt erhitzt, der Strom zuweilen zehn Mal stärker, wie Hr. Faraday beobachtet hat [2]). Dieser Einfluſs der Wärme erklärt sich aber nicht nach der chemischen Theorie; denn er hängt, wie Hr. Faraday selbst sehr wohl beobachtet hat, nicht von einer chemischen Action ab, da er sich bei Erhitzung einer Elektrode zeigt, die nicht chemisch auf den flüssigen Leiter einwirkt. Es

1) Wirklich kann man keinen chemischen Grund beibringen, weshalb das Eisen in Salpetersäure mit zwei oder drei Atomen Wasser leichter angreifbar ist, als in derselben Säure mit einem Atom Wasser, da es sich in beiden Fällen auf Kosten der Säure und nicht auf Kosten des hinzugefügten Wassers oxydirt.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. LIII S. 322.

Digitized by Google

ist auch kein therme-elektrisches Phänomen, da die Wärme den Strom nur verstärkt, wenn sie auf das negative Metall der Kette angewandt wird. Deshalb glaubt Hr. Faraday, der nicht die Contacttheorie zuläfst, dieser Einfluſs der Wärme entspringe daraus, daſs sie den Durchgang des Stroms erleichtere oder die Leitungsfähigkeit des Stroms erhöhe [1]). Allein diese Erklärung stützt sich auf keine positive Thatsache, während die Sache sich leicht nach der Contacttheorie erklärt, sobald man annimmt, die Wärme ändere den elektrischen Zustand der Metalle in dem angezeigten Sinn, was übrigens durch die Passivität und die eigenthümlichen Erscheinungen, welche das Eisen bei Erwärmung zeigt, bestätigt wird. Unter diesen Erscheinungen sind einige, die von keinem elektrischen Strom begleitet werden; man kann also nicht mit Hrn. Faraday sagen, daſs der Einfluſs der Wärme auf die Elektricität der sich berührenden Metalle abhängig seyn müsse von dem Strom, der aufzutreten sucht [2]).

Aus dem Vorhergehenden kann man, glaube ich, folgern, daſs alle bisher bekannten Thatsachen der galvanischen Elektricität sich besser nach der Contacttheorie als nach der chemischen Theorie erklären, wie ich dieſs schon in meinem *Mémoire sur la pile galvanique* darzuthun gesucht habe. Der Contact braucht übrigens bei der Erregung galvanischer Elektricität nicht als eine active oder thätige, sondern nur als eine veranlassende Ursache angesehen zu werden, als die einzige bisher bekannte Bedingung, damit zwei heterogene Körper sich freiwillig in entgegengesetzte Elektricitätszustände versetzen können. Auch schweigen die Anhänger der Contacttheorie ganz von der Art, wie der Contact die Volta'sche Elektricität errege; gleich wie die Chemiker darüber schweigen, wie dieselbe bei den sogenannten *katalytischen* che-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LIII S. 322 und 323.

2) Ebendaselbst, S. 322.

Digitized by Google

mischen Erscheinungen wirke. Die Vertheidiger der chemischen Theorie gehen dagegen weiter; sie behaupten, der Contact wirke nur durch die von ihm veranlafste chemische Action, und diese Action sey die einzige erzeugende Ursache der galvanischen Elektricität; das aber ist eine Folgerung, zu welcher die bisher bekannten Thatsachen nicht berechtigen [1]); es ist weit leichter die Erscheinungen bei der Säule zu erklären, wenn man die erzeugte Elektricität vom blofsen Contact heterogener Körper, und, einigermafsen, selbst vom blofsen Contact der Metalle herleitet.

Diese letzte Behauptung kann nicht befremden, wenn man erwägt, dafs, selbst wenn in einer galvanischen Kette kein Contact zweier verschiedenartiger Metalle stattfindet, doch ein Contact zwischen zwei Theilen eines und desselben Metalles vorhanden ist, und man diese Theile als elektrisch heterogen betrachten kann, weil sie mit verschiedenartigen Flüssigkeiten in Berührung stehen. Im letzteren Fall ist es die elektrische Polarität, oder, wenn man will, die elektrische Heterogenität der sich berührenden und nicht in gleichen physischen Zuständen befindlichen Metallstücke, von welcher die Entwicklung der galvanischen Elektricität herrührt. Indefs, wenn es auch richtig ist, zu sagen, der Metallcontact sey die erste Quelle der Elektricität in den Volta'schen Säulen, so kann doch der Contact der flüssigen Leiter mit den Metallen hiebei nicht weniger wirksam seyn, wenngleich indirecter Weise, indem er die elektromotorische Kraft der Metalle abändert.

Was mir zu beweisen scheint, dafs diefs die wahre Wirkungsweise der Elektrolyte in den Säulen sey, und sie nicht, gleich den Metallen, als eigentliche Elektro-

1) Man lese die Abhandlungen von Marianini (*Ann. de chim. et de phhys. T. XLV*), Pfaff (Poggendorff's Annalen, Bd. LIII S. 303), Jacobi (ebendort, Bd. LIII S. 336), Schönbein (*Compt. rend. T. VI p.* 421. — Ann. Bd. XXXXVII S. 101).

Digitized by Google

motoren wirken, ist der Umstand, dafs die von letzteren bei ihrer Berührung entwickelte Elektricität gewissermafsen unabhängig ist von der Gröfse der Contactflächen und proportional der Gesammtfläche der anliegenden Metalle, selbst wenn sie einander nur in wenigen Punkten berühren; wiewohl diefs herrühren kann von der Schnelligkeit, mit welcher die Elektricität sich an den Berührungspunkten entwickelt, so wie von der raschen Verbreitung derselben auf die Oberfläche so guter Leiter, wie die Metalle sind. Wie dem auch sey, so viel ist gewifs, dafs die elektrische Kraft (*puissance*) einer Säule proportional ist der Gröfse der Metallpaare und nicht der Gröfse der sich berührenden Metallflächen, während die Elektrolyte in den Säulen deren elektrische Action nur im Verhältnifs der Gröfse der darin eingetauchten Metallflächen abändern; diefs zeigt, dafs sie, abgesehen von ihrer Leitungsfähigkeit, in den Säulen nach Art der Flüssigkeiten wirken, die das Eisen und andere Metalle *passiv* machen. Diese Passivität zeigt sich nur an dem in die Flüssigkeit eingetauchten Theile des Metalls, und dehnt sich nicht darüber hinaus, wie es geschehen müfste, wenn sie herrührte von einer Elektricität, erregt in dem Metall durch eine wahrhafte elektromotorische Kraft, die an dem Orte der Berührung zwischen Metall und Flüssigkeit wirkte. Alles neigt also dahin, uns zu zeigen, dafs die Flüssigkeiten nicht als Elektromotoren, sondern als Modificatoren der elektromotorischen Kraft der in sie eingetauchten Metalle zur Entwicklung der Elektricität in den Säulen beitragen; so dafs ihre Wirkung, aus diesem Grunde, bald günstig, bald ungünstig für die elektrische Kraft der Säule seyn kann, je nachdem sie in gleichem oder umgekehrtem Sinn wie der Metallcontact wirken. Sie wird im Allgemeinen desto stärker seyn, je gröfser die eingetauchten Metallflächen sind, weil diese die wirklichen Elektromotoren der Säule seyn werden. Daher der Vorzug der Wollaston'schen Säulen, in wel-

Digitized by Google

chen die Metalle an beiden Seiten von dem Elektrolyten benäfst werden.

Fragt man sich nun, was kann die Ursache der Modificationen seyn, welche mehre Flüssigkeiten in der elektromotorischen Kraft der Metalle hervorbringen, so kann man bemerken, dafs diejenigen Flüssigkeiten, die am meisten chemisch auf die Metalle einwirken, im Allgemeinen auch deren elektromotorische Fähigkeit am kräftigsten abzuändern scheinen, sey nun diese Modification durch dieselbe Ursache erzeugt, welche die chemische Action bedingt, oder, was das Wahrscheinlichere ist, sey letztere selbst influencirt durch die besagte Modification, wie es die Passivitäts-Erscheinungen des Eisens zeigen. Wenn übrigens der blofse Contact einer Flüssigkeit, ohne chemische Action, schon hinreicht den elektrischen Zustand eines Metalls zu ändern (wie es der Contact der einfach gewässerten Salpetersäure oder des wasserfreien Alkohols mit Eisen beweist), so ist es möglich, dafs die chemische Action selbst ebenfalls das elektromotorische Vermögen des Körpers, der sie erleidet, abändert.

Es hält also nicht schwer, sich Rechenschaft zu geben von dem mächtigen Einflufs, den die chemische Action der leitenden Flüssigkeiten in den Säulen auf die Intensität oder Richtung des Stroms auszuüben scheint. Dieser Einflufs scheint in allen Fällen nichts anderes zu seyn, als der Effect der Modificationen, welche die Flüssigkeit in dem elektromotorischen Vermögen der Metalle der Säule hervorbringt. Was mir diese Ansicht zu bestätigen scheint, ist die grofse Ueberlegenheit der mit zwei verschiedenartigen Flüssigkeiten geladenen constanten Säulen von Zink und Platin über die gewöhnlichen, die nur mit einer einzigen Flüssigkeit geladen sind. Diese letzteren zeigen einen Uebelstand, nämlich den, dafs eine und dieselbe Flüssigkeit zugleich das elektropositive und das elektronegative Metall der Säule berührt, und dadurch im Allgemeinen die elektromotorische Kraft bei-

Digitized by Google

der Metalle in gleichem Sinne, obschon in ungleicher Stärke abzuändern trachtet, so dafs ihr Einfluſs auf die Erzeugung des Stroms nur das Ergebniſs des Unterschiedes ihrer Wirkung auf die beiden Metalle der galvanischen Kette seyn kann. Nun ist leicht zu begreifen, dafs, um den gröfstmöglichen Effect von einer Säule zu erhalten, man den elektrischen Zustand eines jeden Metalls im Sinn der Wirkung des Metallcontacts abändern müsse. Dieſs scheint mir Hr. Grove vollständig verwirklicht zu haben, indem er in seiner Säule die Platinplatten mit starker Salpetersäure, und die amalgamirten Zinkplatten mit verdünnter Schwefelsäure umgiebt. Diese letztere sucht nämlich den elektro-positiven Zustand des Zinks zu erhöhen [1]), während starke Salpetersäure, welche die Metalle im Allgemeinen weniger positiv macht, nur den elektro-negativen Zustand des Platins erhöhen kann, den der Contact der verdünnten Schwefelsäure dagegen nur vermindert haben würde. Erwägt man noch, dafs die Salpetersäure ein vortrefflicher Leiter ist, und dafs die Metalle sich hier durch keinen metallischen Niederschlag oder sonstige fremdartige Ablagerung verändern können, so begreift man, dafs die Wirkung der Grove'schen Säule sehr stark und beständig seyn müsse, wie es auch die Erfahrung bestätigt [2]).

1) Vollständiger noch geschieht dieſs, wenn man die Schwefelsäure durch Kalilösung ersetzt, wie ich in den Annalen, Bd. LIV S. 369, gezeigt habe. *P.*

2) Bei Daniell's constanten Säulen wirkt die Kupfervitriollösung, in welche die Kupferplatten eingetaucht sind, nicht bloſs in sofern, als sie nur einen metallischen Niederschlag gleicher Natur gestattet und dadurch die Oberfläche immer rein erhält, sondern auch dadurch, dafs sie dem Kupfer einen anderen elektrischen Zustand einprägt, als demselben von der das Zink umgebenden Schwefelsäure gegeben seyn würde. Beweis davon hat man in den galvanischen Erscheinungen, die sich zeigen, wenn man eine Kupferplatte zugleich in eine concentrirte Kupferlösung und in verdünnte Säure taucht, und die beiden Flüssigkeiten getrennte Schichten bilden. Der in der Kupferlö-

Digitized by Google

Noch ein anderer Umstand kann in der Säule das elektromotorische Vermögen der Metalle abändern, und folglich auf die Erregung und die Intensität des Stroms einwirken. In meiner früheren Notiz über die Passivität des Eisens habe ich gezeigt, dafs der galvanische Strom, wie die Wärme und der Contact der Flüssigkeiten, den elektrischen Zustand oder die elektromotorische Kraft der Metalle abändern kann. Beweis davon giebt das Eisen, welches unter Einfluſs des Stromes, dessen positive Elektrode es ist, passiv wird [1]). Uebrigens scheint es nach den Versuchen von Marianini, dafs jedes einem Volta'schen Strom unterworfene Metall, während es in eine Flüssigkeit eingetaucht ist, mehr oder weniger elektro-positiv wird, je nachdem die Elektricität vom Metall in die Flüssigkeit übergeht oder umgekehrt, d. h. je nachdem das Metall die positive oder negative Elektrode des Stromes ist [2]).

Dieſs ist unzweifelhaft die Ursache der Elektricität der Ritter'schen Ladungssäulen, die im Grunde auf ein System von gleichartigen, durch Flüssigkeiten von einander getrennten Metallplatten zurückkommen. Läfst man den Strom einer Säule eine Zeit lang durch ein solches System hindurchgehen, so erleidet jedes metallische Element an der Seite, wo der Strom eintritt, und an der, wo er austritt, eine verschiedene Abänderung seines elektrischen Zustandes, so dafs, wenn der Strom aufhört, jedes metallische Element an seinen beiden Seiten eine ungleiche elektromotorische Kraft haben, und so eine galvanische Kette darstellen mufs, deren Pole gegen die der-

sung befindliche Theil der Platte wird negativ, und bekleidet sich mit einem Kupferniederschlag, während der in die Säure getauchte Theil positiv und oxydirt wird. (Meine Abhandl. über die galvanische Säule, *Mém. dé Brux. T. XII p.* 13.)

1) *Mém. de Brux. T. VII p.* 9 *et* 10.

2) *Ann. de chim. et de phys. T. XLV p.* 33.

Digitized by Google

jenigen, welche den Strom durchsandte, entgegengesetzt liegen. Dieſs bestätigt die Erfahrung. Man begreift hienach, wie es geschieht, daſs wenn man die Pole einer Säule unter sich in Verbindung setzt, diese Säule durch die Wirkung, welche der Strom auf die Platten ausübt, an Kraft verliert, und sie dagegen zunimmt, wenn man durch dieselbe Säule einen entgegengesetzten Strom sendet [1]). Auf diese Erscheinungen, glaube ich, lassen sich auch die secundären Ströme zurückführen, welche verschiedene Flüssigkeiten liefern, wenn der Strom einer Säule eine Zeit lang durch sie hingeleitet worden ist, vor allem, wenn man annimmt, diese Flüssigkeiten können sich während des Durchgangs des Stroms polarisiren, wie ich dieſs in meiner Abhandlung über die galvanische Säule angenommen habe [2]).

Aus den im Laufe dieser Notiz angeführten Thatsachen kann man, glaube ich, nachstehende Folgerungen ableiten:

1) Die Passivitäts-Phänomene, welche gewisse Metalle bei oder nach ihrem Contact mit verschiedenen Flüssigkeiten darbieten, sind nur das Resultat der Abänderungen, welche sie durch letztere in ihrem natürlichen elektrischen Zustande oder elektromotorischen Vermögen erfahren.

2) Diese Phänomene sind nur ein besonderer Fall von andern gleicher Ordnung, entspringend aus mehr oder weniger beträchtlichen Abänderungen, welche die Flüssigkeiten im Allgemeinen in der elektromotorischen Kraft der von ihnen benäſsten starren Körper hervorbringen.

3) Diese Abänderungen, die mehr oder weniger lang nach der sie hervorbringenden Ursache vorhalten, bewirken, wegen des groſsen Einflusses des elektrischen Zustandes der Körper auf deren chemische Eigenschaften,

1) *Ann. de chim. et de phys. T. XLV p.* 149 *et* 150.

2) *Mém. de Brux. T. XII.*

Digitized by Google

Veränderungen in den chemischen Reactionen der betreffenden Substanzen.

4) Die in Rede stehenden Abänderungen erstrecken sich niemals weiter als auf den Theil, der mit der abändernden Flüssigkeit in Berührung steht; so dafs, wenn ein Metall nur zum Theil in eine Flüssigkeit eingetaucht ist, der eingetauchte Theil eine Kette bildet mit dem ausserhalb der Flüssigkeit befindlichen.

5) Der Strom, den man beobachtet, wenn man die beiden Enden eines und desselben Metalldrahts in zwei verschiedene, einander berührende Flüssigkeiten taucht, darf nicht ausschliefslich, wie es einige Physiker geglaubt haben, dem gegenseitigen Contact der beiden Flüssigkeiten oder ihrer chemischen Wirkung auf einander zugeschrieben werden, sondern kann auch abhängen von ungleichen Abänderungen, welcher sie der elektromotorischen Kraft beider Enden des Metalldrahts einprägen.

6) Die elektrische Wirkung, welche die Flüssigkeiten auf die Metalle ausüben, indem sie deren elektromotorische Beschaffenheit abändern, darf nicht ausschliefslich als von deren chemischer Action abhängend angesehen werden, weil sie sich zeigt, selbst wenn die Flüssigkeit keine chemische Wirkung auf das in sie eingetauchte Metall ausübt.

7) Von der Abänderung, welche die flüssigen Leiter oder die Elektrolyte der Säule in der elektromotorischen Kraft der Metallpaare hervorbringen können, rührt die Umkehrung der Pole her, die man oft bei gehöriger Veränderung der Natur der Elektrolyten bewirkt.

8) Der Metallcontact ist die einzige *directe* oder unmittelbare Ursache der Erregung des galvanischen Stroms in den Volta'schen Säulen. Die Elektrolyten scheinen zu dieser Erregung nur indirecter Weise beizutragen, nicht alleinig als Leiter des Stroms, sondern hauptsächlich als Abänderer der elektromotorischen Kraft der Metalle. Von diesen beiden Eigenschaften hängt im Allgemeinen ihr

Digitized by Google

ganzer Einfluſs auf die Intensität und die Richtung des galvanischen Stroms ab, welcher, in letzter Instanz, nur herrührt von der elektromotorischen Wirkung, die am Contacte elektrisch heterogener Metalle oder anderer analoger Elektromotore ausgeübt wird.

9) Die chemische Wirkung in den Säulen kann nicht die erste Ursache der Erzeugung galvanischer Ströme oder des elektrischen Zustandes der diese bedingenden Metalle seyn, weil die Elektricität sich in isolirten Säulen zeigt, vor dem Auftreten der chemischen Wirkung, die den Strom der geschlossenen Säule begleitet. Diese Wirkung ist im Allgemeinen nur die Folge, nicht die Ursache des Stroms. Sie kann jedoch diesen letzteren in sofern abändern, als sie Veränderungen in der Oberfläche der Metallplatten oder in deren elektrischen Qualität herbeiführen kann.

10) Die Säulen mit constanten Strömen verdanken ihre Vorzüge zum Theil dem Umstande, daſs sie erlauben, die beiden Metalle der Paare in Flüssigkeiten von verschiedener Natur zu tauchen, welche die elektromotorische Kraft eines jeden derselben so abzuändern trachten, daſs sie einen Strom von gröſster Intensität liefern.

VI. *Ueber die Lage der Axen optischer Elasticität in Krystallen des hemi-prismatischen Systems; von W. H. Miller.*

(Aus den *Transact. of the Cambridge Phil. Soc. Vol. VII Pt. II*, vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

In einer im fünften Bande der Cambridger *Transactions* abgedruckten Abhandlung ist angegeben, daſs in den zum hemi-prismatischen System gehörenden Krystallen eine der drei rechtwinklichen Axen optischer Elasticität immer zu-

Digitized by Google

sammenfällt mit derjenigen krystallographischen Axe (YY'), welche in Krystallen dieses Systems senkrecht ist auf den beiden anderen, dafs aber die Lage der beiden anderen Axen optischer Elasticität ($\xi\xi'$, $\zeta\zeta'$) keine bekannte Beziehung zu der Krystallform besitzt [1]). In einigen hemi-prismatischen Krystallen fand sich jedoch, dafs eine der Axen optischer Elasticität $\xi\xi'$, $\zeta\zeta'$ auch die Axe einer Hauptzone ist. In den Krystallen, welche ich seit der Veröffentlichung des erwähnten Aufsatzes untersuchte, fand sich diese Coïncidenz weniger häufig. Aus Allem scheint jedoch kein Grund vorhanden, sie als zufällig in den beobachteten Fällen (5 bis 6 unter 20) anzusehen, vielmehr scheint sie ein besonderer Fall eines allgemeinen Gesetzes zwischen der Form und den optischen Eigenschaften der Krystalle zu seyn, zu dessen Entdeckung die hier angeführten Beobachtungen hoffentlich Einiges beitragen werden.

Die zur Untersuchung genommenen Krystalle sind hauptsächlich aus den von Brooke in den *Annals of Philosophy* für 1823 und 1824 beschriebenen gewählt. Die gegenseitige Neigung zweier Flächen ist ausgedrückt durch den Winkel zwischen ihren Normalen oder der Winkeldifferenz ihrer »Pole.« Eine Erklärung der Bezeichnung, in welcher die Symbole der einfachen Formen ausgedrückt sind, so wie der Methode, die Form eines Krystalls durch seine »Projectionskugel« darzustellen, findet sich in den *Cambridge Transactions, Vol. V p.* 433. Die Geschwindigkeit des Lichts in der Luft, dividirt durch dessen Geschwindigkeit in dem Krystall, für einen in der Ebene der optischen Axen liegenden und in derselben Ebene polarisirten Strahl, ist durch μ bezeichnet. Ist I der brechende Winkel eines Prisma, dessen Kante senkrecht steht auf der Ebene der optischen Axen, und ist D das Minimum der Ablenkung eines durch dasselbe gebrochenen und in der Ebene der optischen Axen

1) S. Annal. Bd. XXXVII S. 366.

Digitized by Google

polarisirten Strahls, so ist $\mu \sin \frac{1}{2} I = \sin \frac{1}{2}(D+I)$. Der Brechungs-Index des zu einigen Beobachtungen gebrauchten Oels ist für die hellsten Strahlen des Spectrums $= 1{,}4706$; α, β und ζ, ξ bezeichnen die Endpunkte der respective den optischen Axen und den Axen optischer Elasticität parallel gezogenen Radien der Projectionskugel.

1) In *Oxalsäure*, $\dot{C}H^3$, sind die Spaltbarkeiten parallel den Flächen m (Fig. 20 Taf. II) [1]). Ferner ist $mm' = 63° 5'$, $ee' = 34° 32'$, $pa = 50° 40'$, $cp' = 76° 45'$, $ac = 52° 35'$, $pm = 81° 34'$, $am = 61° 13',5$, $cm = 62° 55',5$. Die Symbole der einfachen Formen sind: $p = (001)$; $m = (110)$; $e = (011)$; $a = (101)$; $c = (10\bar{1})$.

Die scheinbaren Richtungen der optischen Axen, gesehen in Oel durch die Flächen p, liegen in einer Ebene senkrecht auf den Flächen p, e, und machen unter sich den Winkel von $115° 30'$; $\mu = 1{,}499$. Also $\alpha\beta = 68°$ und die Axe ξ der optischen Elasticität coincidirt mit der Axe der Zone $pee'p'$.

2) Im *Sphen* (Taf. II Fig. 21), wenn die Flächen durch dieselben Buchstaben wie in den Lehrbüchern von Mohs und Naumann bezeichnet werden, liegen die Hauptspaltbarkeiten parallel den Flächen l, y; ferner ist $ql = 66° 54'$, $yl = 131° 21'$, $lp = 85° 33'$, $yx = 21° 5'$, $xp = 39° 19'$, $pql = 85° 10'$, $pqt = 53° 36'$, $pqn = 28° 6'$; die Symbole der einfachen Form sind: $q = (010)$; $p = (001)$; $l = (110)$; $m = (130)$; $r = (011)$; $y = (\bar{1}01)$; $x = (\bar{1}02)$; $o = (013)$; $t = (121)$; $d = (\bar{1}13)$; $n = (\bar{1}23)$; $u = (\bar{1}63)$; $f = (\bar{1}12)$; $s = (\bar{1}41)$.

Die scheinbaren Richtungen der optischen Axen, gesehen in Wasser durch die Flächen x, liegen in einer Ebene senkrecht auf den Flächen xp, und machen Winkel von etwa $18° 40'$ mit einer Normale auf den Flächen x; $\mu = 1{,}631$. Also $\alpha\beta = 30° 22'$ und die Axe ζ der optischen Elasticität coincidirt mit der Axe der Zone xfq.

1) Dem Heft 1 beigegeben. P.

Digitized by Google

3) *Phosphorsaures Natron* (Tafel II Figur 22) $\dot{Na}^2\ddot{\dot{P}}\dot{H}^{25}$ nach Mitscherlich. $ur=33°8$, $rp=25°24'$, $pf=50°48'$, $fb=33°25'$, $bu'=37°17'$, $dm=33°55'$, $di=65°4'$, $dn=53°12'$, $dl=52°9'$, $dt=36°30'$, $dk=67°6'$, $pt=67°55'$, $pn=31°30'$, $pm=73°3'$. Die Symbole der einfachen Formeln sind: $u=(100)$; $d=(010)$; $p=(001)$; $m=(110)$; $n=(111)$; $t=(\bar{1}11)$; $b=(\bar{2}01)$; $f=(\bar{1}01)$; $r=(101)$; $l=(023)$; $k=(\bar{3}13)$; $i=(310)$.

Die optischen Axen liegen in einer Ebene senkrecht auf den Flächen u, p, f. Bei Eintauchung des Krystalls in Oel macht die scheinbare Richtung der optischen Axe α, gesehen durch die Flächen p, einen Winkel von 34° 30′ mit einer Normale auf p und einen Winkel von 58° 40′ mit der scheinbaren Richtung der optischen Axe β, gesehen durch künstliche Flächen, die nahezu senkrecht auf der optischen Axe β sind. $\mu=1{,}40$ beinahe. Folglich $p\alpha=36°30'$; $p\beta=93°10'$, $p\xi=64°50$. Also coïncidirt die Elasticitätsaxe ξ sehr nahe mit der Axe der Zone rnd. Wegen der schwachen Doppelbrechung des phosphorsauren Natrons, der Unvollkommenheit seiner Flächen und seiner Neigung zum Verwittern, ist es nicht möglich die Lage seiner optischen Axen genau zu bestimmen.

4) *Essigsaures Natron* $\dot{Na}\bar{A}\dot{H}^6$ (Taf. II Fig. 23); $ap=76°25'$; $ph=68°16'$; $ha'=35°15'$; $mk=42°15'$; $pm=75°35'$; $pf=42°43'$; $pe=60°22'$; $pg=81°8',5$. Die Symbole der einfachen Formen sind: $h=(100)$; $k=(010)$; $p=(001)$; $a=(\bar{2}01)$; $f=(111)$; $e=(\bar{1}11)$; $g=(\bar{2}21)$.

Bei Eintauchung des Krystalls in Oel machen die scheinbaren Richtungen der optischen Axen, gesehen durch eine Platte, begränzt durch künstliche Flächen, die nahe zu den Flächen a parallel sind, mit einander den Winkel 62° 30′ und die scheinbare Richtung der optischen Axe β, gesehen durch künstliche, nahezu auf β senkrechte

Digitized by Google

Schnitte, macht den Winkel 80° 30′ mit einer Normale auf p; $\mu = 1{,}464$. Mithin $\alpha\beta = 117° 10'$; $p\zeta = 11° 9'$; $a\xi = 2° 26'$.

5) *Essigsaures Zinkoxyd*, $\dot{Zn}\bar{A}\dot{H}^3$ (Taf. II Fig. 24), Spaltbarkeit parallel der Fläche p. Ferner $ph = 46° 30'$; $pc = 79° 55'$; $mm' = 67° 24'$; $pm = 67° 33'$; $pg = 75° 30'$; $gg' = 58° 43'$. Die Symbole der einfachen Formen sind: $c = (100)$; $p = (001)$; $h = (101)$; $m = (111)$; $g = (\bar{1}11)$.

Die optischen Axen liegen in einer Ebene senkrecht auf den Flächen p, h, c. Die scheinbare Richtung der optischen Axe α, gesehen in Luft durch die Flächen p, macht den Winkel von 50° 15 mit einer Normale auf p. Bei Eintauchung des Krystalls in Oel machen die scheinbaren Richtungen der optischen Axen, gesehen durch die Flächen p, einen Winkel von 79° 5′ mit einander. $\mu = 1{,}494$. Folglich: $p\zeta = 11° 16'$; $h\zeta = 35° 14'$; $\alpha\beta = 84° 30'$.

6) *Doppelt-kohlensaures Kali*, $\dot{K}\dot{C}^2\dot{H}$ (Taf. II Fig. 25), $me = 53° 15'$; $mt = 76° 35'$; $mf = 127° 52'$ $dd' = 42° 0'$. Symbole der einfachen Formen: $m = (100)$; $t = (001)$; $f = (\bar{1}01)$; $e = (203)$; $d = (110)$.

Die scheinbare Richtung der optischen Axe α, gesehen in Luft durch die Flächen e, macht einen Winkel von 56° 45′ mit einer Normale auf e. Die scheinbaren Richtungen der optischen Axen, gesehen in Oel durch die Flächen e, machen einen Winkel von 83° mit einander. $\mu = 1{,}482$. Mithin: $e\alpha = 48° 21'$; $e\beta = 47° 53'$; $e\zeta = 6° 28'$; $\alpha\beta = 81° 38'$.

6) *Weinsäure*, $\bar{T}\dot{H}$ (Taf. II Fig. 26), $mm' = 88° 30'$; $ee' = 76° 30'$; $pm = 97° 10'$; $ph = 80° 3'$. Symbole der einfachen Flächen: $h = (100)$; $p = (001)$; $m = (110)$; $a = (101)$; $c = (\bar{1}01)$; $e = (011)$.

Die scheinbaren Richtungen der optischen Axen, gesehen in Oel durch künstliche, auf den Flächen p, h senkrechte Schnitte liegen in einer Ebene, die unter dem Winkel 69° 30′ gegen die Fläche p neigt, und sie machen

Digitized by Google

chen einen Winkel von 103° mit einander; $\mu = 1{,}542$ nahe. Also $p\xi = 20° 30'$; $h\zeta = 10° 33'$; $\alpha\beta = 96° 36'$.

8) *Augit* (Taf. II Fig. 27). Die Flächen mit denselben Buchstaben wie in den Lehrbüchern von Mohs und Naumann bezeichnet, sind die Symbole der einfachen Formen: $p = (001)$; $l = (010)$; $r = (100)$; $m = (110)$; $f = (310)$; $t = (\bar{1}01)$; $s = (011)$; $u = (\bar{2}11)$; $z = (\bar{1}21)$; $0 = (121)$; $\lambda = (231)$.

Die optischen Axen liegen in einer Ebene parallel der Fläche l. Die scheinbare Richtung der optischen Axe α, gesehen in Luft durch Schnitte senkrecht auf den Flächen m, m' macht einen Winkel von 74° mit einer Normale auf r'. Die scheinbare Richtung der optischen Axe β, gesehen in Wasser durch die Flächen r, r', macht einen Winkel von 27° 40′ mit einer Normale auf r. $\mu = 1{,}680$. Folglich $\alpha r' = 80° 34'$; $\beta r' = 21° 38'$; $\xi r' = 56° 6'$.

Die Augitkrystalle, an denen ich zuerst versuchte die Lage der optischen Axen zu bestimmen, waren sämmtlich Zwillinge, bestehend aus Individuen von ungleicher Gröfse, und die Zwillingsaxe lag senkrecht auf der Fläche r. Eine Platte, begränzt von Ebenen senkrecht auf den Flächen m, m' zeigte also zwei ungleich helle Ringsysteme unter dem gegenseitigen Winkel von 32°, welcher durch die Axe der Zone mr halbirt ward. Diese Ringe wurden fälschlich als demselben Krystall angehörig betrachtet, bis Prof. Nörrenberg mich auf den Irrthum aufmerksam machte. Die besten Krystalle, die ich mir zur Messung verschaffen konnte gaben $pr = 74° 20'$ nahe. Bei einem Zwillingskrystall in Hrn. Brooke's Sammlung fiel die Fläche t des einen Individuums genau mit der Fläche p des andern zusammen. Diefs zeigt, dafs der Augit quantitativ zu dem prismatischen System gerechnet werden kann. Die Lage der optischen Axen, so wie die Art der Symmetrie der Flächen u, z, o, λ

Digitized by Google

beweist jedoch deutlich, dafs er zu dem hemi-prismatischen System gehört.

9) *Zucker* (Taf. II Fig. 28). Die Flächen seiner Krystalle sind zu uneben, um die Winkel derselben unter einander auf vielleicht einen halben Grad richtig bestimmen zu können. a ist die Fläche, der parallel eine sehr deutliche Spaltbarkeit vorhanden ist; $mm' = 79° 20'$; $ar = 116° 40'$; $ac = 75° 30'$ nahe. Symbole der einfachen Formen: $a = (100)$; $c = (001)$; $r = (\bar{1}01)$; $s = (101)$; $n = (011)$; $p = (111)$.

Die scheinbaren Richtungen der optischen Axen α, β, gesehen in Oel durch die Flächen a, a', machen Winkel von 1° 32′ und 49° 58′ mit einer Normale auf a. $\mu = 1{,}57$. Also $a\alpha = 1° 26'$; $a\beta = 45° 50'$; $a\xi = 22° 12'$; $r\zeta = 4° 28'$.

10) *Weinsaures Kali*, $K\bar{T}\dot{H}^2$ (Tafel II Figur 29). Spaltbarkeiten parallel m, t. Neigungen: $mm' = 37° 47'$; $et = 52° 42'$; $bb' = 45° 20'$; Symbole: $c = (010)$; $e = (001)$; $t = (101)$; $m = (\bar{1}01)$; $b = (011)$.

Die scheinbaren Richtungen der optischen Axen, gesehen in Oel durch die Fläche t, liegen in einer Ebene senkrecht auf der Fläche c, und machen, mit der Fläche t, den Winkel 67° 30′, mit einander den Winkel 64° 45′, und daher mit einer Normale auf t den Winkel 38° 43′. $\mu = 1{,}526$ nahe. Mithin, angenommen ein Strahl in der Richtung der optischen Axe werde eben so gebrochen wie an der Oberfläche von Glas, das 1,526 zum Brechungsindex hat: $t\xi = 21° 20'$, $\alpha\beta = 118°$ nahe.

Die obige Annahme, obwohl nicht strenge richtig, wird im gegenwärtigen Fall keinen beträchtlichen Fehler veranlassen. Dieſs scheint die einzige ausführbare Methode zu seyn, die Lagen der optischen Axen annähernd zu bestimmen, wenn sie in einer Ebene liegen, die nicht senkrecht ist auf den Flächen, durch welche sie gesehen werden. Sie ist auch in den beiden folgenden Fällen gebraucht.

Digitized by Google

11) *Chlorsaures Kali*, $\dot{K}\ddot{C}l$ (Tafel II Figur 30), Spaltbarkeiten parallel den Flächen *m*, *m'*. Neigungen: $mm' = 104° 0'$; $ee' = 79° 30'$; $pm = 74° 30'$. Symbole: $p = (001)$; $m = (110)$; $e = (011)$; $c = (\bar{1}01)$.

Die scheinbaren Richtungen der optischen Axen, gesehen in Oel durch die Flächen *p*, liegen in einer Ebene parallel der Axe der Zone *pc*, die einen Winkel von 52° mit der Fläche *p* macht. Mit einander machen sie den Winkel 28° 15'. $\mu = 1{,}507$ nahe. Also $p\xi = 37° 42'$; $a\beta = 152° 30'$ nahe.

12) *Schwefelsaures Natron*, $\dot{N}a\ddot{S}\dot{H}$ (Taf. II Fig. 31), $hp = 72° 16'$; $pc = 49° 15'$; $km = 40° 12'$; $kl = 22° 54'$; $ke = 49° 54'$. Symbole der einfachen Formen: $k = (010)$; $h = (100)$; $p = (001)$; $l = (120)$; $e = (011)$; $m = (110)$.

Die scheinbaren Richtungen der optischen Axen, gesehen in Oel durch die Flächen *h*, liegen in einer Ebene, die einen Winkel von 78° 30' mit der Fläche *h* macht. Mit einander machen sie einen Winkel von 97° 30'. $\mu = 1{,}44$ nahe. Folglich $h\xi = 12° 24$; $\alpha\beta = 80° 26'$ nahe.

13) *Wasserhaltiger oxalsaurer Kalk*, $\dot{C}a\dot{C}\dot{H}$, (Taf. II Fig. 32), ein neues von Brooke in den *Phil. Magazine*, Juni 1840, beschriebenes Mineral. Parallel der Fläche *b* ist eine sehr vollkommene Spaltbarkeit vorhanden. $cm = 50° 18'$; $cf = 65° 28'$; $ca = 37° 24',5$; $cu = 31° 3'$; $cs = 28° 41'$; $pm = 76° 46'$; $pb = 70° 33'$; pcm $72° 41'$. Die Symbole der einfachen Formen sind $c = (010)$; $p = (001)$; $m = (110)$; $a = (011)$; $b = (10\bar{1})$; $u = (120)$; $f = (112)$; $s = (\bar{1}32)$.

Die optischen Axen waren nicht sichtbar. Die Lage der Elasticitätsaxen liefs sich jedoch annähernd bestimmen, indem man den Krystall in einen Polarisationsapparat, dessen Polarisations- und Zerlegungsebene einander rechtwinklich kreuzten, so legte, dafs die Fläche *c* senkrecht auf der Axe des Instruments war, und die Lage der Fläche *p* beobachtete, wenn der Krystall aufhörte

Digitized by Google

Licht durchzulassen. Auf diese Weise wurde $b\xi = 8°$ gefunden.

VII. *Lösung eines geometrischen Problems über die Form des schwarzen Kreuzes in zweiaxigen Krystallen.*

Das Problem, von dem zwar schon Herschel in seinem »*Treatise on Light*,« §. 1072, eine Lösung, aber eine unnöthig weitläufige gegeben hat, ist folgendes: Man verlangt eine Curve PA solcher Gestalt, dafs eine Linie A, gezogen aus A und halbirend den Winkel zwischen den Linien AP, AP', gezogen nach zwei gegebenen Punkten P, P', immer rechtwinklich sey auf einer gegebenen Linie xO.

Auflösung (Fig. 8 Taf. V). Sey $OP = OP' = a$; $OM = x$; $MA = y$; $PAD = P'AD = \vartheta$; $DOM = \alpha$. Dann ist:

$$\frac{AP'}{AP} = \frac{P'D}{PD} = \frac{a\cos\alpha + x}{a\cos\alpha - x} \quad \ldots\ldots (1)$$

Auch:

$$KA = AP'\cos\vartheta = KM + MA = a\sin\alpha + y$$
$$AB = AP\cos\vartheta = AM - MB = y - a\sin\alpha,$$

also:

$$\frac{AP'}{AP} = \frac{a\sin\alpha + y}{y - a\sin\alpha} = \frac{a\cos\alpha + x}{a\cos\alpha - x},$$

woraus:

$$xy = a^2\sin\alpha\cos\alpha = \tfrac{1}{2}a^2\sin 2\alpha.$$

(*Phil. Magazine, Ser. III Vol. XIX p.* 306).

Digitized by Google

VIII. *Notiz über ein vanadinhaltendes Eisensteinlager am nordwestlichen Harzrande; von Th. Bodemann in Clausthal.*

Für einen technischen Zweck hatte ich kürzlich ein Bohnerz von Steinlade und Haverloh zu untersuchen. Dieser einige 40 Proc. liefernde Eisenstein wird auf den hannöverschen Eisenhütten zu Altenau und Lerbach der Beschickung so weit mit zugesetzt, als es sein starker Gehalt an Phosphorsäure ohne Nachtheil zulässig macht.

Einzelne gröfsere Bohnen zeigen mitunter beim Zerschlagen noch einen Kern von Schwefelkies; bei kleineren Bohnen habe ich dieses nicht beobachtet, doch läfst sich in ihnen ein geringer Gehalt an Schwefelsäure nachweisen. Diese kleineren Bohnen enthalten bis 22 Proc. und darüber Kieselthon, und erleiden etwa 12 Proc. Glühverlust, gröfstentheils Wasser vom Eisenoxydhydrate. In diesen kleineren Bohnen fand ich nun, aufser einer kleinen Menge Mangan, auch Chrom und Vanadin. Ich habe die Menge dieses letzteren Körpers noch nicht genau bestimmen können, und kann solche nur annähernd, auf Vanadinsäure berechnet, zu etwa 0,2 Proc. angeben; etwa eben so hoch möchte der Gehalt an Chromoxyd seyn.

Ein geringer Gehalt von Chromoxyd ist in ganz ähnlichen Eisensteinen kürzlich bereits mehrfach gefunden, von Kolbe im Eisensteine von Markoldendorf bei Eimbeck (Notizenblatt, No. 29, des Göttingischen Vereins bergmannischer Freunde), von Sauvage in fünf Eisensteinen im Departement der Ardennen (*Annales des Mines, T. XX p.* 209) von Ebelmann in einigen anderen französischen Eisensteinen (*ibid. p.* 219 und 221). Ob bei der Untersuchung dieser Eisensteine auch auf

Digitized by Google

Vanadin Rücksicht genommen wurde, ist nicht angegeben.

Obgleich in letzterer Zeit mehrfach neue Fundorte des Vanadins bekannt gemacht sind, so möchte doch der angezeigte noch Interesse genug haben, um diese unvollständige Notiz zu entschuldigen. Bis jetzt bin ich nicht anzugeben im Stande, in welcher Verbindung sich das Vanadin in dem Bohnerze von Steinlade befindet. Dieses Eisensteinlager liegt 4 Stunden in nordnordwestlicher Richtung von Goslar in den unteren Lagen der Kreide, welche hier den Harzrand umgiebt. Römer (Versteinerungen des norddeutschen Kreidegebirges, S. 128) rechnet es zum Hilsconglomerate, und giebt davon an: »Noch eisenreicher findet sich das Hilsconglomerat bei Steinlade, unfern Salzgitter, im Innerstethale; im Liegenden sieht man hier gelbe und blaue Schieferletten, darauf folgt ein gelber, ziemlich fester, 25 Fufs mächtiger Sandstein, hiernächst reiner oolithischer Eisenstein, 7 Fufs mächtig; dann durch eine schwache Schicht eines festen dichten Eisensteins davon getrennt, ein sandiger oolithischer Eisenstein 5 Fufs mächtig, dieser wird von einer mächtigen Masse rother, gelber und grauer Schieferletten überlagert, und dieser wieder durch Flammenmergel und Pläner. Die Mächtigkeit des Flötzes steigt an andern Punkten desselben Gebirgszuges bis zu 160 Fufs.«

Neuere Schürfe bis in die Gegend von Haverloh haben eine noch weit gröfsere Verbreitung und Mächtigkeit dieses Eisensteinflötzes nachgewiesen, und dessen erschürfte Mächtigkeit wird bis über 350 Fufs angegeben [1]).

1) Hr. Bodemann übersandte mit dieser Notiz eine kleine Menge des von ihm aus dem beschriebenen Eisensteine ausgeschiedenen vanadinsauren Vanadinoxyds, welches die Eigenschaften desselben zeigte, und sich ziemlich rein erwies. *H. R.*

Digitized by Google

IX. *Untersuchung eines neuen Minerals aus den Hvena-Kobaltgruben in Nerike; von J. Setterberg.*

(Aus den *Vetensk. Acad. Handling. f.* 1840, vom Hrn. Verfasser mitgetheilt).

Dieſs Mineral kommt in den Kofalls-, so wie in den neuen und alten Galtgruben ziemlich häufig vor, gemeinschaftlich mit Kobaltglanz, Arsenikkies, Kupfererz u. s. w.

Aeuſsere Kennzeichen.

Aussehen glänzend, dunkelgrau, nicht ungleich dem im Handel vorkommenden Schwefelantimon, aber von stärkerem Metallglanz; Bruch strahlig; Härte nicht bedeutend. Leicht mit dem Messer ritzbar; Strich und Pulver rein schwarz. Undurchsichtig, selbst in der dünnsten Kante. Betrachtet mit der Lupe, besonders im Sonnenlicht, sieht man überall eingesprengte Flitterchen von Kupfererz.

Specifisches Gewicht, an verschiedenen Stufen genommen, schwankt von 6,29 bis 6,32.

Löthrohr-Verhalten.

Für sich, in der äuſseren Flamme sehr gelinde erhitzt, röstet es und beschlägt die Kohle mit einem weiſsen Rauch; bei stärkerer Hitze schmilzt es und beschlägt die Kohle mit einem gelben Anflug. In der inneren Flamme raucht es stark und hinterläſst endlich ein weiſses Metallkorn. Mit den Flüssen giebt die geröstete Probe Reactionen zugleich von Kupfer und Eisen. Mit Soda schmilzt es anfangs zusammen, zieht sich aber dann bald in die Kohle und hinterläſst ein weiſses halbgeschmeidiges Metallkorn.

Digitized by Google

In einer offenen Röhre röstet es, unter Entwicklung von schwefliger und antimoniger Säure, schon bei der Hitze einer gewöhnlichen einfachen Weingeistlampe. Nach 10 bis 15 Minuten hört indefs die Röstung gröfstentheils auf, und wenn man nun die Röhre mit der darin liegenden gerösteten Probe, bis zum vollen Glühen vor dem Löthrohre erhitzt, schmilzt sie unter starkem Brausen und Entwickeln der zuvor genannten Producte. Nach einer Weile schmilzt die Masse ruhig, und wenn man sie alsdann erkalten läfst, sieht man, dafs das Unzersetzte von einem gelblichen Glase umgeben ist.

Im Kolben schmilzt es und giebt wenig eines weifsen Sublimats von antimoniger Säure, gebildet von der Luft im Kolben. Bei sehr starker Wärme kann man eine Spur von sublimirten Schwefelantimon erhalten.

Chemische Untersuchung.

Mittelst Chlor die Analyse zu bewerkstelligen, glückte nicht, weil das in die Röhre gelegte Mineral, nachdem es eine Weile der Einwirkung des Chlors ausgesetzt worden, äufserst leicht zu einer Masse schmolz, die später nicht ohne Verlust ausgekocht werden kann.

Da das Mineral in Salzsäure löslich ist, so wurden also 1,860 Grm. darin gelöst. Die Lösung wurde mit ätzendem Ammoniak in gelindem Ueberschufs versetzt, dann die Flüssigkeit mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, worin etwas Schwefel aufgelöst worden, gemengt und in einem bedeckten Gefäfs einige Stunden lang digerirt. Der schwarze Niederschlag wurde aufs Filtrum gebracht, und gewaschen mit warmem Wasser, dem etwas wasserstoffschwefliges Schwefelammonium zugesetzt worden. Die durchgegangene Flüssigkeit wurde mit sehr verdünnter Salzsäure in geringem Ueberschufs versetzt und darauf gelinde erwärmt, so lange bis sie den Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verloren hatte. Das gefällte Schwefelantimon wurde auf ein Filtrum gebracht,

Digitized by Google

bracht, gewaschen und getrocknet, bis es nach wiederholtem Trocknen keinen Gewichtsverlust mehr zeigte. Es wog 0,901. Von diesen wurden 0,814 in eine auf gewöhnliche Weise in der Mitte ausgeblasene Glasröhre gebracht, dann Wasserstoffgas, getrocknet durch Chlorcalcium, darüber geleitet, und, nachdem die atmosphärische Luft ausgetrieben worden, die Röhre allmälig erhitzt. Das metallische Antimon wog 0,155, welches nach halbstündigem Glühen in Wasserstoffgas keinen Gewichtsverlust erlitt. Der ganze Antimongehalt betrug folglich 0,172 Grm. Der Verlust an Antimon bei dieser Gelegenheit ist unmerklich, sobald man nur nicht anfangs zu starke Wärme giebt.

Der schwarze Niederschlag, nach Behandlung mit wasserstoffschwefligen Schwefelammonium, wurde in Salpetersäure gelöst und mit einem geringen Ueberschufs von Schwefelsäure gefällt, dann die Lösung abgedunstet, bis deren Schwefelsäure zu verfliegen anfing, und nun mit Wasser verdünnt, worauf schwefelsaures Bleioxyd ungelöst blieb, welches, auf ein Filtrum gebracht, mit saurem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht wurde. Es wog 1,120 Grm. Diese enthielten Ganggestein, dessen Menge auf die Weise bestimmt wurde, dafs man eine andere Probe derselben Stufe gepülvert in Salzsäure löste. Dabei wurde das Ganggestein 0,027 gefunden, weshalb denn die Menge des schwefelsauren Bleioxyds 1,093 Grm. beträgt.

Die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, der Niederschlag auf ein Filtrum gebracht, mit Wasser, versetzt mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, gewaschen und das Durchgelaufene abgedunstet. Da die Flüssigkeit sauer war, wurde das Eisen nicht gefällt.

Der mit Schwefelwasserstoffgas erhaltene Niederschlag wurde in salzsäurefreier Salpetersäure gelöst, darauf die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak in geringem Ueber-

Digitized by Google

schufs versetzt, nach vier und zwanzigstündiger schwacher Digestion das gefällte kohlensaure Wismuthoxyd auf ein Filtrum gebracht und gewaschen. Diefs hatte einen leichten Stich in's Grüne, weshalb es abermals in Salpetersäure gelöst und wie zuvor mit kohlensaurem Ammoniak gefällt wurde. Nun war der Niederschlag vollkommen weifs; als ich aber später untersuchte, wie viel Kupferoxyd dem Wismuthoxyd gefolgt sey, fand ich dessen Menge so gering, dafs dieselbe bei einer gewöhnlichen Menge ohne sonderlichen Fehler übersehen werden kann. Es glückte nicht, das Kupferoxyd mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak auszuziehen. Das Wismuthoxyd wog nach dem Glühen 0,560 Grm.

Die vom Wismuthoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wurde zu geringerem Volum eingedunstet und mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, um sich der Masse von Ammoniaksalzen zu entledigen. Das gefällte Schwefelkupfer wurde gewaschen mit Wasser, dem Wasserstoff schwefliges Schwefelammonium zugesetzt worden, dann auf bekannte Weise in Oxyd verwandelt und dieses nach dem Glühen gewägt. Es wog 0,02 Grm.

Die durch Schwefelwasserstoffgas vom Wismuth befreite Flüssigkeit enthielt Eisenoxydul, welches, mit Salpetersäure oxydirt und mit ätzendem Ammoniak gefällt, 0,053 Grm. geglühtes Eisenoxyd gab.

Zusammengestellt sind nun die Resultate folgende:

		Schwefelmetalle	in 100	Schwefel
Metallisches Antimon	0,172	0,2363	12,70	3,45
Schwefels. Bleioxyd	1,093	0,8623	46,36	6,24
Wismuthoxyd	0,560	0,6173	33,18	6,13
Eisenoxyd	0,053	0,0878	4,72	1,76
Kupferoxyd	0,020	0,0200	1,08	0,28
Ganggestein	0,027		1,45	
Verlust	0,093		0,51	
	1,860		100,00.	

Digitized by Google

Woraus die Formel $Fe^{3}\,Sb^{2} + 12\,Pb\,Bi$.

Da diese Zusammensetzung noch nicht bei einem Mineral beobachtet worden ist, so habe ich geglaubt, dieſs Mineral als neu betrachten zu müssen. Ich schlage für dasselbe den Namen *Kobellit* vor, zur Erinnerung an Hrn. v. Kobell's Verdienste um die Mineralogie.

Daſs das Eisen wirklich zur Zusammensetzung des Minerals gehöre, halte ich deshalb für wahrscheinlich, weil, wenn man dasselbe in Salzsäure löst und durch die Lösung Schwefelwasserstoffgas leitet, alle Metalle, auſser Eisen, niedergeschlagen werden; aber der Niederschlag, den man nun erhält, ist beinahe unlöslich in der Säure, die mit Leichtigkeit selbst das Ganggestein löst. Hieraus erhellt, daſs durch den Verlust des Eisens eine Veränderung in dem Niederschlage vor sich geht, da alle Metalle sich auf derselben Schweflungsstufe befinden, wie in dem Minerale selbst.

X. *Ungewöhnliche Eismassen auf dem atlantischen Ocean im Frühjahr* 1841.

Im April d. J. begegnete das Schiff Gladiator, das glücklich zu New-York ankam, unter $44\frac{1}{2}^{\circ}$ N. und $49\frac{1}{2}^{\circ}$ W. v. Grw. einer so gewaltigen Menge von Eismassen, daſs man vom Verdeck zu gleicher Zeit 22 groſse schwimmende Eisberge und vom Mastkorbe aus deren 55 zählen konnte. Mehre derselben hatten wenigstens zwei engl. Meilen in Umfang und eine Höhe von 400 Fuſs. In weiter Ferne schienen noch viel gröſsere Eiskolosse zu treiben. — Hosken, Kapitain des Dampfschiffs »the great Western« muſste sich am 18. und 19. April, südöstlich von der New-Foundland-Bank, zwischen 42° und 43° N. und 48° 50′ und 40° 50′ W. v. Grw. durch eine Eismasse hindurcharbeiten, die mehr als 100 engl. Meilen Ausdehnung hatte. Der ganze Saum dieses zusammenhängenden Eisfeldes war von unzähligen losen Eisinseln und Eisbergen umschwärmt, durch welche das Dampfschiff auf krummen Wegen seine Durchfahrt suchen muſste, da die directe Fahrt durch das zusammenhängende Eisfeld mehrmals gehemmt ward. Viele der

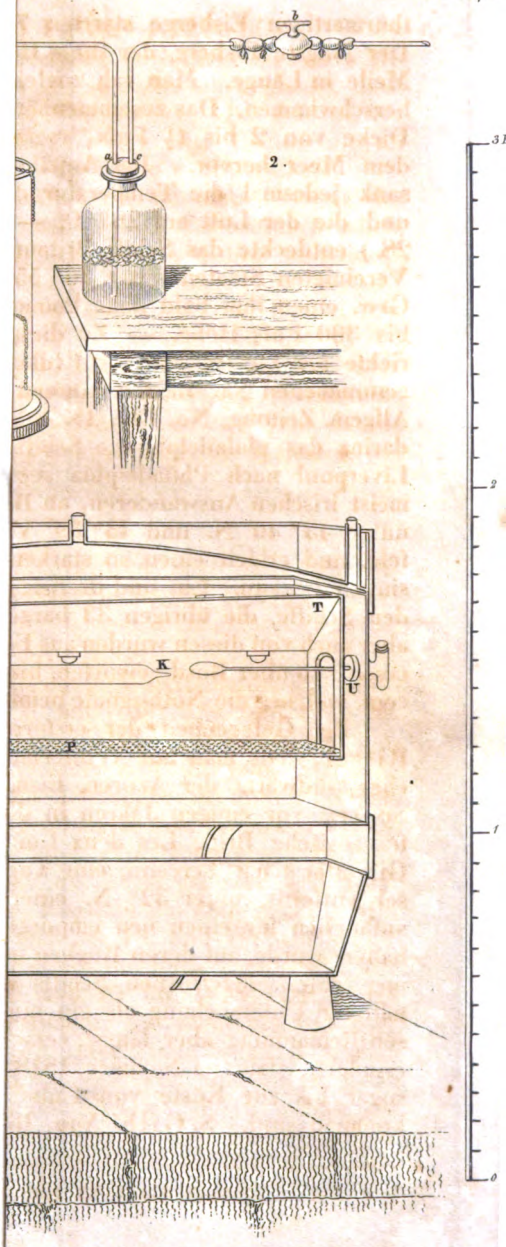
Digitized by Google

thurmartigen Eisberge starrten 70 bis 100 Fuſs empor. Der längste Eisberg, der diese Höhe hatte, maafs $\frac{3}{4}$ engl. Meile in Länge. Man sah zugleich an 300 Eisberge umherschwimmen. Das zusammenhängende Eisfeld hatte eine Dicke von 2 bis $4\frac{1}{2}$ Fuſs, ragte also $\frac{3}{4}$ bis 1 Fuſs aus dem Meer hervor. Bei Annäherung an die Eismassen sank jedesmal die Temperatur des Wassers auf 25° F. und die der Luft auf 28° F. — Noch Ende Junis (am 28.) entdeckte das Schiff Britannia von der Marine der Vereinigten Staaten unter 46° 55′ N. und 47° 50′ W. v. Grw. einen ihm bald nahe kommenden Eisberg von 275 bis 300 Fuſs Höhe. — Zu diesen aus dem »Monatsberichte der Gesellschaft für Erdkunde« (Jahrg. III S. 19) genommenen Nachrichten können wir noch eine aus der Allgem. Zeitung, No. 139, 18. Juli, hinzufügen. Es heifst darin: das philadelphische Schiff William Browne, von Liverpool nach Philadelphia segelnd, mit 64 Personen, meist irischen Auswanderen, an Bord, gerieth am 19. Apr. unter 43° 40′ N. und 43° 39′ W. v. Grw. auf ein Eisfeld, und erhielt einen so starken Leck, daſs es bald zu sinken begann. Ein und dreifsig Personen versanken mit dem Schiffe, die übrigen 33 bargen sich zwar auf Booten, aber auch von diesen wurden aus Furcht vor Hungertod successive 16 über Bord geworfen, bis endlich das Schiff Crescent, welches die Nothsignale bemerkt hatte, zu Hülfe kam.

Bei Gelegenheit der ersteren Nachrichten bemerkt Ritter, daſs man auf Winterfahrten schon, weit südlicher, südwärts der Azoren, Eismassen angetroffen habe. So sey vor einigen Jahren in der Mitte Decembers die französische Brigg Les deux Louises auf der Fahrt von Gibraltar nach Terceira, eine Tagereise von letzterer Insel entfernt, unter 32° N. einer Eisinsel begegnet, die anfänglich für einen neu emporgehobenen Bergkegel gehalten wurde, auf deren Rücken man aber bald die Trümmer eines eingefrornen Schiffs entdeckte, das sich bei näherer Untersuchung als ein norwegisches erwieſs, dessen Bemannung aber längst verschwunden war. — Wir erinnern, daſs im Sommer 1818 schwimmende Eisberge sogar bis zur Küste von Cuba unter 22° N. herabgekommen sind. S. Gilb. Ann. Bd. LXII S. 146.

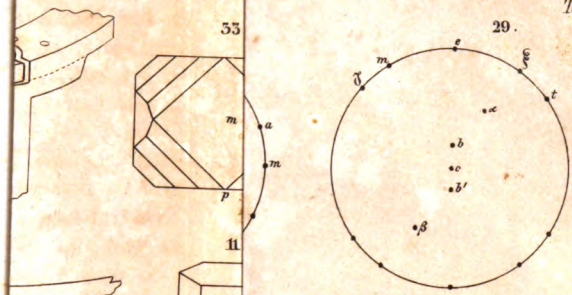
Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

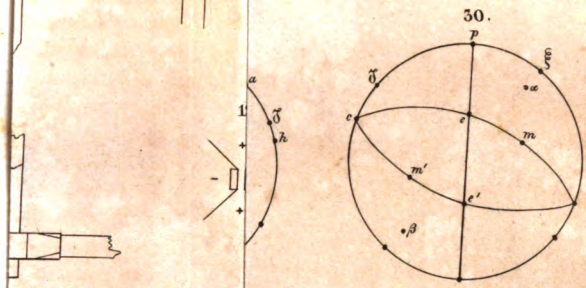
Digitized by Google

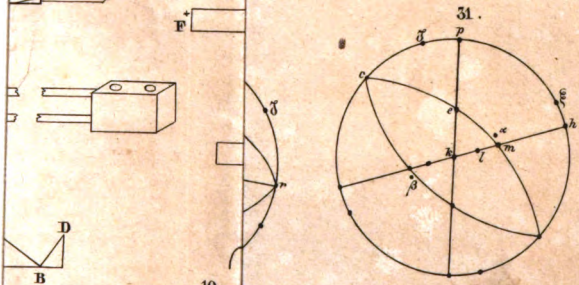


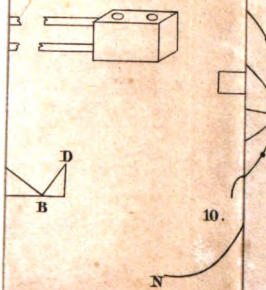
Digitized by Google

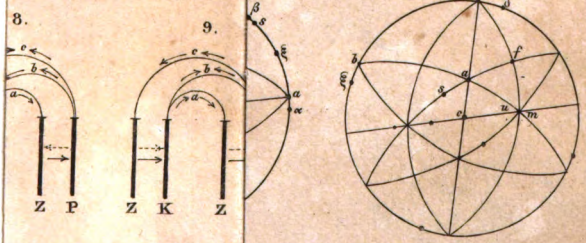
Digitized by Google







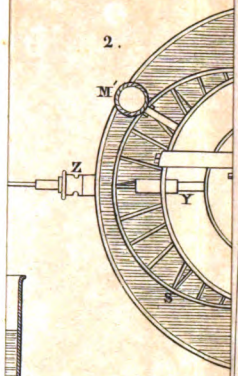




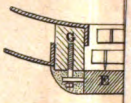
Digitized by Google

Digitized by Google

2.

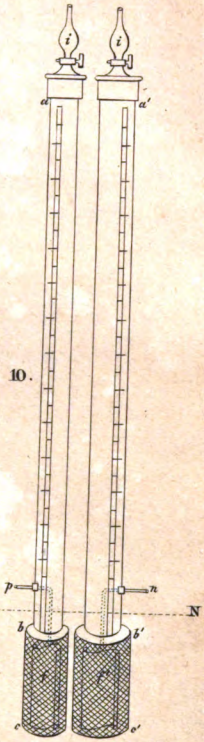


3.

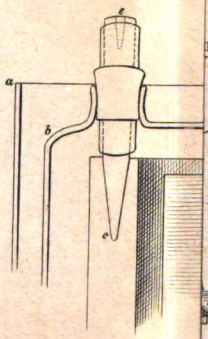


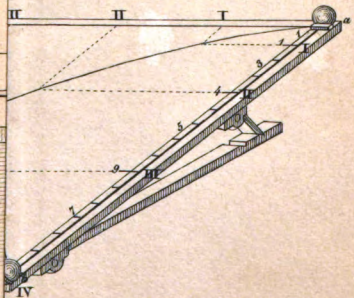
Maßstab zu Fig. I.

10.



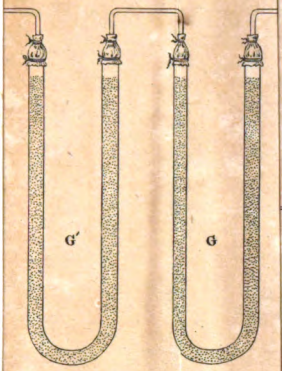
12.





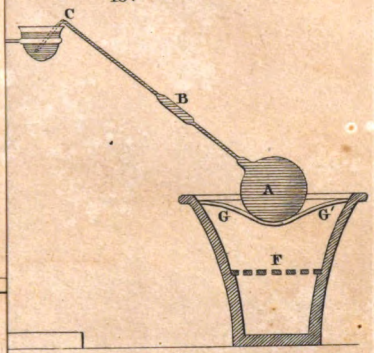
Digitized by Google

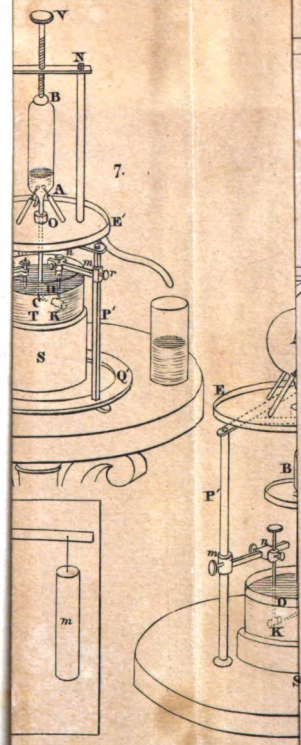
Digitized by Google



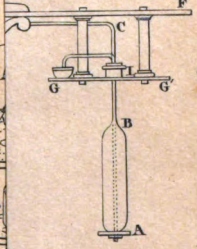
6

10.

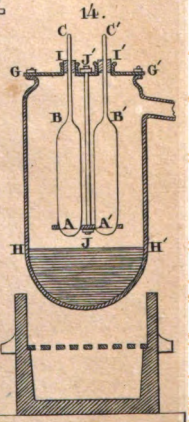




7.

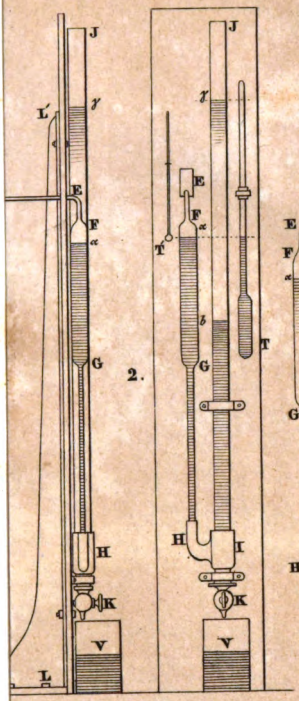


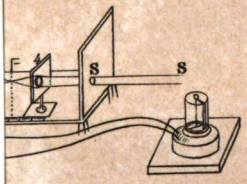
14.

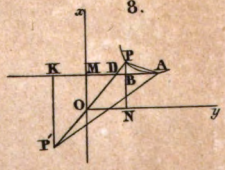


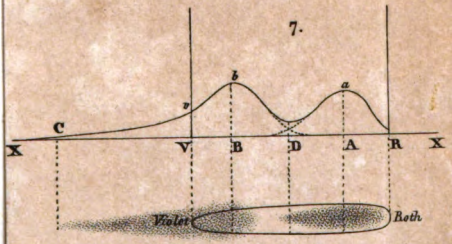
Digitized by Google

Digitized by Google









Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ISTITUTO D[illegible]
DELLA R. UNIVE[illegible]
ROMA
Inventario N. 7358/54
(X-19)

Digitized by Google

Digitized by Google